



**You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Modelowe estry i oligoestry do badań właściwości relaksacyjnych poliestrów

Author: Sławomir Maślanka

Citation style: Maślanka Sławomir. (2008). Modelowe estry i oligoestry do badań właściwości relaksacyjnych poliestrów. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

UNIwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii

ROZPRAWA DOKTORSKA

***MODELOWE ESTRY I OLIGOESTRY
DO BADAŃ WŁAŚCIWOŚCI
RELAKSACYJNYCH POLIESTRÓW***

mgr Sławomir Maślanka

Pracę wykonano w Zakładzie Chemii i Technologii Środowiska
Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego

Promotor:
dr hab. inż. prof. UŚ. Wiesław W. Sułkowski

Katowice 2008

Składam podziękowania:

Panu prof. dr hab. inż. Wiesławowi Sułkowskiemu

Panu prof. dr hab. Jerzemu Ziolo

Panu dr hab. Adamowi Danchowi

Panu dr Jerzemu Borkowi

Panu mgr Jerzemu Ossowskiemu

Pani Ewelinie Anders

Pani Grażynie Kosowskiej

**oraz pozostałym pracownikom Zakładu Chemii i Technologii Środowiska
za pomoc i cenne wskazówki udzielone podczas wykonywania niniejszej pracy.**

Składam podziękowania
moim rodzicom,
dzięki którym doszło do realizacji tej pracy.

Spis treści

I	Wstęp	7
II	Część teoretyczna	9
1.	Poliestry	9
1.1.	Polikondensacja	9
1.2.	Materiały do syntezy liniowych nienasyconych żywic poliestrowych.	11
1.3.	Poliestry dendryczne i hiperrozgałęzione	15
1.3.1.	Metody otrzymywania poliestrów hiperrozgałęzionych	15
1.3.1.1.	Substancje stosowane jako monomer rdzeia poliestrów hiperrozgałęzionych i dendrycznych	20
1.3.1.2.	Substancje stosowane jako monomery narastające poliestrów hiperrozgałęzionych i dendrycznych	20
1.3.1.3.	Modyfikatory poliestrów hiperrozgałęzionych	22
1.4.	Otrzymywanie poliestrów dendrycznych	23
1.4.1.	Metoda rozbieżna	23
1.4.2.	Metoda zbieżna	24
1.4.3.	Stopień rozgałęzienia makrocząsteczek – generacja dendrymeru i generacja makrocząsteczek hiperrozgałęzionych	25
1.5.	Sieciowanie liniowych nienasyconych żywic poliestrowych	28
1.6.	Sieciowanie hiperrozgałęzionych nienasyconych żywic poliestrowych	30
2.	Wybrane procesy fizyczne w polimerach	32
2.1.	Stany fazowe i fizyczne polimerów	32
2.2.	Zjawiska relaksacyjne	37
3.	Metody badań struktury liniowych i hiperrozgałęzionych NŻP	38
3.1.	Analiza elementarna	38
3.2.	Spektroskopia w podczerwieni IR	38
3.3.	Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR	39
3.4.	Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)	41
3.4.1.	Temperatura zeszklenia T_g	42
4.	Metody badań procesów relaksacyjnych w polimerach	44
4.1.	Spektroskopia dielektryczna - właściwości elektryczne dielektryków	44
4.2.	Dielektryk w zmiennym polu elektrycznym – relaksacja dielektryczna	45
4.2.1.	Równanie relaksacyjne Debye’a – Pellata	45

4.2.2.	Czas relaksacji	46
4.2.3.	Zależność czasu relaksacji od temperatury i ciśnienia	47
4.2.4.	α , β , γ – relaksacja.....	47
4.2.5.	Stratność dielektryczna.....	49
4.2.6.	Absorpcja i dyspersja dielektryczna.....	49
4.3.	Mechaniczno – dynamiczne właściwości polimerów	51
4.3.1.	Napężenie (σ)	51
4.3.2.	Moduł Younga (E).....	52
4.3.3.	Moduł akumulacji (dynamiczny) (E')	53
4.3.4.	Moduł stratności (urojony) (E'').....	54
4.3.5.	Moduł sztywności (G)	54
4.3.6.	Tangens kąta stratności ($\tan \delta$).....	55
4.3.7.	Temperatura zeszklenia w pomiarach DMTA.....	56
4.4.	Funkcja Havriliaka – Negami (HN).....	57
4.5.	Energia aktywacji – równanie Arrhenius'a	58
4.6.	Funkcja Vogela-Fulchera-Tammana.....	59
III.	Cel pracy.....	61
IV.	Część doświadczalna	62
1.	Odczynniki	63
2.	Materiał doświadczalny.....	64
2.1.	Synteza modelowych estrów i oligoestrów	64
2.1.1.	Synteza estrów	64
2.1.2.	Synteza oligoestrów liniowych.....	68
2.1.3.	Sieciowanie (utwardzanie) NŻP	70
2.2.	Proces oczyszczania syntezowanych związków	71
2.3.	Badanie rozpuszczalności.....	73
2.4.	Oznaczanie liczby kwasowej i hydroksylowej syntezowanych oligoestrów	74
2.5.	Oznaczanie ciężaru cząsteczkowego syntezowanych oligoestrów	77
3.	Metodyka badań	79
3.1.	Analiza elementarna	79
3.2.	Analiza w podczerwieni	79
3.3.	Spektroskopia NMR.....	79
3.4.	Spektroskopia dielektryczna.....	79
3.5.	Dynamiczno-mechaniczna analiza termiczna (DMTA).....	80

3.6. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC).....	81
4. Omówienie wyników.....	82
4.1. Analiza elementarna.....	82
4.2. Analiza widm w podczerwieni (FTIR).....	82
4.3. Analiza widm NMR	89
4.4. Oznaczanie temperatury zeszklenia estrów i oligoestrów metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).....	99
4.5. Analiza widm relaksacyjnych syntezowanych estrów i oligoestrów, otrzymanych w badaniach dielektrycznych	106
4.5.1. Wyznaczanie czasów relaksacji procesów relaksacyjnych obserwowanych metodą spektroskopii dielektrycznej.....	112
4.6. Analiza widm relaksacyjnych syntezowanych estrów i oligoestrów, otrzymanych w badaniach termomechanicznych DMTA.....	114
4.6.1. Wyznaczanie czasów relaksacji procesów relaksacyjnych z wyników badań metodą DMTA	121
4.7. Energie aktywacji procesów relaksacyjnych obliczone z wyników badań metodą spektroskopii dielektrycznej i DMTA.....	123
4.7.1. Energia aktywacji procesów relaksacyjnych uzyskanych na podstawie wyników badań metodą spektroskopii dielektrycznej i DMTA.....	126
5. Wnioski.....	134
V. Literatura	135
VI. Spis tabel	147
VII. Spis rysunków	148
VIII. Dorobek naukowy	152
IX. Życiorys.....	154

I. WSTĘP

Badania procesów syntezy nienasyconych żywic poliestrowych (NŻP) i opracowanie technologii ich otrzymywania zostały zapoczątkowane w Polsce ponad 50 lat temu w Instytucie Tworzyw Sztucznych w Warszawie [1]. Od tego czasu prace dotyczące poprawy właściwości użytkowych NŻP oraz syntezy nowych żywic prowadzone są bez przerwy w większości instytucji naukowych zajmujących się badaniem polimerów [2, 3].

Ciągły rozwój możliwości technologicznych oraz analitycznych sprawia, że szuka się nowych rozwiązań, umożliwiających szersze stosowanie tych żywic. Właściwości użytkowe wyrobów zależą od mikrostruktury stosowanych polimerów. Badania mikrostruktury polimerów wymagają syntezy niskocząsteczkowych substancji modelowych (np. oligoestrów) [4]. Badania układów modelowych pozwalają na dokonanie charakterystyki fizyko-chemicznej bardziej złożonych układów, jakimi są polimery, takimi metodami instrumentalnymi jak: NMR, spektroskopia dielektryczna, metody kalorymetryczne, termograwimetryczne i mechaniczne [5-8]. Właściwości relaksacyjne polimerów można badać między innymi metodą dynamiczno-mechanicznej analizy termicznej (DMTA) oraz metodą spektroskopii dielektrycznej. Dla obu tych pomiarów ważne jest to, że opierają się na tym samym modelu matematycznym Havrila-Negami, który stosuje się do opisu procesów relaksacyjnych i obliczania czasów relaksacji. Pozwala to na porównanie właściwości relaksacyjnych polimerów oznaczonych metodami dielektryczną i mechaniczną. Zastosowanie metod relaksacyjnych pozwala również na wyznaczenie energii aktywacji obserwowanych procesów i porównanie wyników uzyskanych różnymi metodami. Tak prowadzone badania pozwalają na wyciąganie właściwych wniosków o wpływie budowy i właściwości fizykochemicznych NŻP na ich właściwości użytkowe i ciągłe doskonalenie metod ich otrzymywania, co powinno pozwolić na poszerzenie zakresu ich stosowania [9-12].

Nienasycone żywice poliestrowe można również otrzymywać jako polimery dendrytyczne lub hiperrozgałęzione. Tego rodzaju polimery stosowane są do otrzymywania żywic alkidowych do wyrobów lakierniczych o małej zawartości rozpuszczalników organicznych [13-15]. Zauważono jednak, że usieciowane wyroby lakiernicze, otrzymane z niektórych rodzajów dendrytycznych lub hiperrozgałęzionych NŻP wykazują po pewnym czasie niepożądane zmiany takie jak pojawienie się podpowierzchniowego zabrudzenia i zmniejszanie twardości powierzchni wyrobu z czasem, odwrotnie niż dla liniowych wyrobów lakierniczych. Zmiany te prawdopodobnie

spowodowane są zmianami struktury usieciowanych żywic alkidowych. Biorąc pod uwagę to jakie materiały stosowane są do syntezy tego rodzaju usieciowanych wyrobów, wpływ zmian struktury na właściwości wyrobów łatwiej będzie można ocenić jeżeli przeprowadzone zostaną syntezy związków o podobnej budowie i krótszych łańcuchach i zbada się ich właściwości fizykochemiczne. Synteza oligomerów (dimery, trimery, tetramery, itd.) różnego rodzaju glikoli stosowanych do syntezy NŻP oraz kwasów maleinowego, ftalowego, tłuszczowych [16-18], jako związków modelowych do charakterystyki właściwości relaksacyjnych NŻP i syntezowych żywic hiperrogałęzionych alkidowych wydaje się właściwym kierunkiem badań przyczyn zmian właściwości takich żywic usieciowanych w czasie.

Badania procesów relaksacyjnych oligoestrów, fragmentów NŻP, oraz ich charakterystyka fizykochemiczna stanowić będzie podstawę do określania właściwości relaksacyjnych handlowych polimerów i prawdopodobnie pozwoli na analizę przyczyn obserwowanych niepożądanych zmian właściwości żywic alkidowych hiperrozgałęzionych i dendrytycznych po ich usieciowaniu. Otrzymane wyniki badań relaksacyjnych oligomerów liniowych stanowić będą podstawę do prowadzenia w przyszłości badań procesów sieciowania i starzenia tego rodzaju polimerów.

II. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

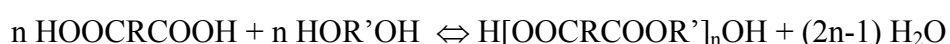
1. Poliestry

1.1. Polikondensacja.

Polikondensacja, zwana także polimeryzacją kondensacyjną, jest jedną z dwóch metod syntezy polimerów. Każdy akt tworzenia łańcucha polimeru kondensacyjnego jest wynikiem reakcji grup funkcyjnych i reakcji tej towarzyszy wydzielanie małowczątkowej substancji ubocznej (np.: woda, amoniak, chlorowodór, alkohol, itp.) [1]. Polikondensacja poliolei, kwasów wielokarboksylowych, bezwodników kwasowych zapewnia tworzenie się poliestrów [4].

Warunkiem koniecznym utworzenia polimeru kondensacyjnego jest obecność w każdej cząsteczce monomeru co najmniej dwóch grup funkcyjnych takich samych lub różnych, które mogą z sobą przereagować. Jeżeli dwie różne grupy funkcyjne rozmieszczone są w tym samym monomerze, wtedy monomer jest zdolny do tworzenia polimeru w wyniku homopolikondensacji. Najczęściej jednak monomery zawierają tylko grupy funkcyjne tego samego rodzaju. Wtedy polikondensacja jest możliwa z udziałem co najmniej dwóch monomerów mających różne grupy funkcyjne reagujące ze sobą. Ten rodzaj polikondensacji nazywamy heteropolikondensacją [19].

Jeżeli w procesie poliestryfikacji reagują diole z kwasami dikarboksylowymi to poliestryfikacja jest reakcją odwracalną, dla której w danych warunkach termodynamicznych osiąga się stan równowagi :



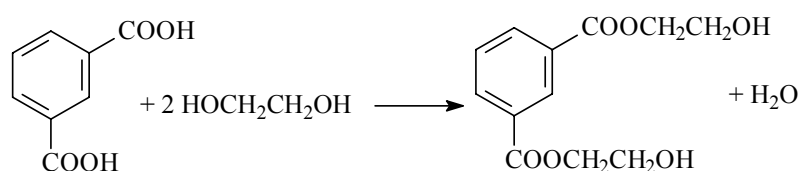
W celu przesunięcia tej równowagi w stronę produktów wielkocząsteczkowych stosuje się usuwanie wody ze środowiska reakcji przez prowadzenie procesu w podwyższonej temperaturze (220-260 °C) lub azeotropowe oddestylowanie wody z toluenem lub ksylenem, stosowanymi jako rozpuszczalniki. Katalizatorami reakcji są kwasy (np. kwas siarkowy i p-toluenosulfonowy). Stosowanie podwyższonej temperatury sprzyja przebiegowi reakcji ubocznych. Możliwa jest np.: dekarboksylacja wyjściowego kwasu dikarboksylowego:



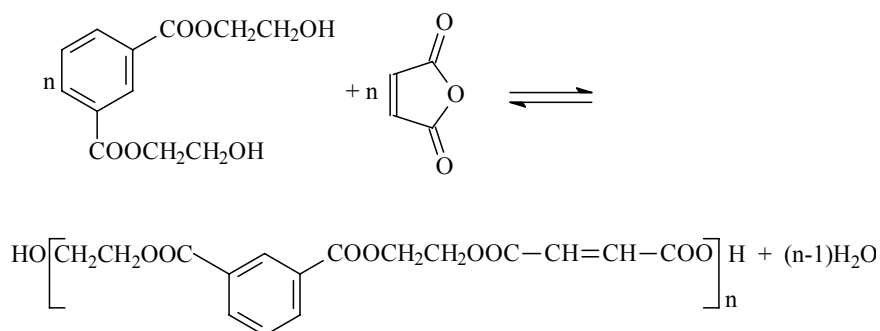
Wysoka temperatura polikondensacji może ponadto powodować ciemne zabarwienie otrzymanego poliestru. Aby temu zapobiec proces poliestryfikacji prowadzi się pod

zmniejszonym ciśnieniem, w atmosferze azotu lub w rozpuszczalnikach takich jak toluen lub ksylen, których użycie umożliwia obniżenie temperatury reakcji [20, 21].

Wpływ na budowę i właściwości syntezowanych poliestrów może mieć sposób prowadzenia procesu polikondensacji. Związane to jest np. z tym, że niektóre kwasy modyfikujące, stosowane w syntezie poliestrów (np. kwasy izoftalowy i ftalowy) odznaczają się małą szybkością estryfikacji i nawet po długim okresie kondensacji prowadzonej w stopie, pozostają w dużej ilości w produkcie w postaci niezwiązanej. Aby uniknąć takiego zjawiska, stosuje się polikondensację dwustopniową polegającą na wstępnej estryfikacji kwasów modyfikujących, zwłaszcza kwasu izoftalowego i tereftalowego, z nadmiarem glikolu do uzyskania diestrów:



Diester kondensuje się następnie z kwasem lub bezwodnikiem nienasyconego kwasu aż do osiągnięcia właściwego stopnia przereagowania [22]:



Produkt dwustopniowej kondensacji kwasu izoftalowego, bezwodnika maleinowego i glikolu 1,2-propylenowego odznaczał się po utwardzeniu lepszymi właściwościami niż żywica kondensowana jednostopniowo z tych samych surowców [22].

Siedow w swoim patencie, dotyczącym metody polikondensacji dwustopniowej, zaleca wstępne (pierwszy stopień) kondensowanie surowców bez nienasyconych kwasów z nadmiarem glikoli a następnie (drugi stopień) polikondensację z kwasami nienasyconymi. Zaletą metody dwustopniowej jest to, że kwasy nienasycone wprowadza się do reaktora na krótko przed zakończeniem procesu polikondensacji, co zmniejsza prawdopodobieństwo przebiegu reakcji ubocznych, zachodzących w wyniku pękania wiązań podwójnych kwasów nienasyconych [23, 24].

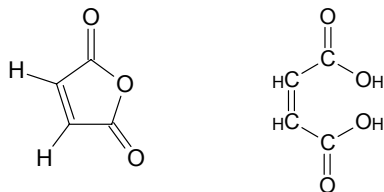
1.2. Materiały do syntezy liniowych nienasyconych żywic poliestrowych.

Liniowe NŻP otrzymywane są na drodze polikondensacji glikoli i bezwodników lub kwasów dikarboksylowych.

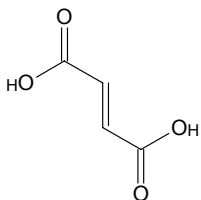
Do syntezy NŻP w przemyśle najczęściej stosuje się:

A – nienasycone kwasy dikarboksylowe lub ich bezwodniki

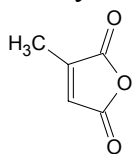
- bezwodnik maleinowy lub kwas maleinowy



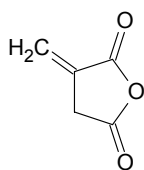
- kwas fumarowy



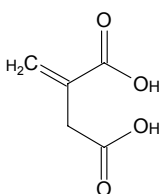
- bezwodnik cytrakonowy



- bezwodnik itakonowy

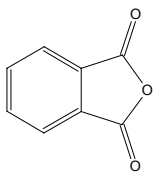


- kwas itakonowy

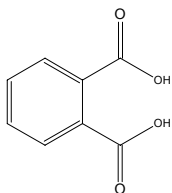


B – aromatyczne i alifatyczne kwasy dikarboksylowe lub ich bezwodniki

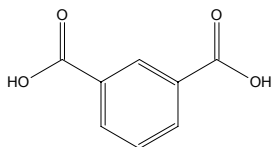
- bezwodnik ftalowy



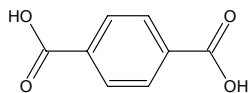
- kwas ftalowy



- kwas izoftalowy



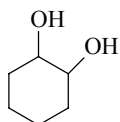
- kwas tereftalowy



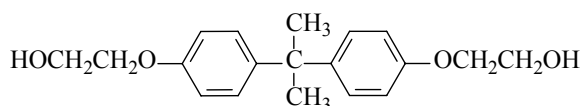
- kwas bursztynowy $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
- kwas adypinowy $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
- kwas sebacynowy $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$

B – glikole

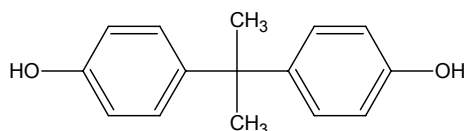
- glikol etylowy $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$
- glikol dietylowy $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$
- glikol 1,2-propylowy $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_3$
- glikol 1,4-butyłowy $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$
- glikol 1,5-pentylowy $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$
- 1,2-cykloheksanodiol



- 2,2-di-(4-hydroksyetoksyfenylo)propan



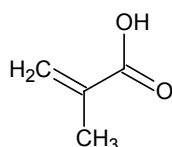
- 2,2-di-(4-hydroksyfenylo)propan



Rodzaj użytego glikolu w dużym stopniu wpływa na zdolność poliestru do rozpuszczania w monomerze sieciującym. Glikole o łańcuchu liniowym (np. glikol etylowy) powodują ograniczoną rozpuszczalność poliestrów w monomerze sieciującym, natomiast rozgałęzione (np. glikol 1,2- propylowy) zwiększają ich rozpuszczalność, jednocześnie wpływając na zmniejszenie lepkości roztworu. Ponadto glikole symetryczne (np. glikol etylowy) charakteryzują się tym, że otrzymywane z nich poliestry łatwiej krystalizują i są stosowane do syntezy żywic o właściwościach tiksotropowych [25].

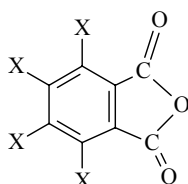
Dodatek do syntezy liniowych NŻP monokarboksylowego kawsu metakrylowego skraca długość łańcuchów poliestru, jednak łańcuchy te zakończone są wiązaniem nienasyconym.

Kaws metakrylowy:



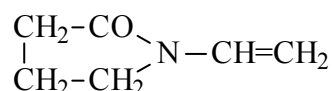
Do syntezy liniowych NŻP o specjalnym przeznaczeniu stosuje się bezwodnik tetrachloroftalowy i tetrabromoftalowy

gdzie : X= Cl, Br.



Nasycone kwasy i alkohole tri- i tetrafunkcyjne, chociaż cytowane w literaturze, mają niewielkie znaczenie i używa się ich tylko do zakończenia lub rozgałęziania łańcucha liniowych NŻP [4, 7, 26].

Za nowe zastosowanie nienasyconych żywic poliestrowych należy uznać biodegradowalne NŻP otrzymane przez wbudowania w niedługie łańcuchy poliestrowe laktydów lub polikaprolaktonów [27]. Przeprowadzono także polikondensację kwasu fumarowego z glikolem 1,2-propylowym, glikolem 2-metylo-1,3-propylowym i glikolem 2,2-dimetylo-1,3-propylowym, a otrzymaną żywicę sieciowano, zastępując styren poliwinylpirolidonem otrzymanym przez polimeryzację N-winylopirolidonu:



Otrzymano bioresorbowalny klej, który znalazł zastosowanie do łączenia pękniętych kości lub w innych przypadkach w chirurgii kostnej [27].

Otrzymano również żywice tiksotropowe stosowane do wierzchnich warstw laminatów lub jako żywice nie spływające przy laminowaniu powierzchni pionowych. Tworzenie żywic tiksotropowych polega na:

- dodaniu do żywicy polimerycznych substancji organicznych częściowo rozpuszczalnych lub pęczniejących w tej żywicy (PCV, polichloropren, polichlorek winylidenu, poliuretany, poliaminoamidy);
- wbudowaniu w łańcuch poliestru substratów więcej niż difunkcyjnych (pentaerytryt, kwasy tri- i tetrakarboksylowe);
- wprowadzanie napelnaczy mineralnych. Najczęściej stosuje się modyfikowane gliny smektyczne. Są to minerały charakteryzujące się warstwową budową sieci krystalicznej oraz zdolnością do wymiany kationów. Do najbardziej rozpowszechnionych należą bentonity, których głównym składnikiem jest montmorillonit. Bentonity można poddawać modyfikacji czwartorzędowymi solami amoniowymi zawierającymi podstawniki o dużej liczbie atomów węgla. Taka modyfikacja poprawia mieszalność bentonitu z żywicami [28].

Poliestry otrzymywane z udziałem produktów glikolizy odpadowego politereftalanu etylu (PET) oraz bezwodnika maleinowego z glikolami: etylowym i dietylowym zastosowano do produkcji kotew górniczych wklejanych w ściany wyrobisk. Cechą charakterystyczną otrzymanych żywic, pozwalającą stosować je jako kotwy górnicze, jest wyższa temperatura odkształcenia pod działaniem obciążenia oraz niski koszt produkcji. Zastosowanie w tej metodzie odpadowego PET może przyczynić się do ochrony

środowiska naturalnego ograniczając ilość uciążliwego odpadu, za jaki uważa się butelki z poli(tereftalanu etylenu) [29, 30].

1.3. Poliestry dendryczne i hiperrozgałęzione.

Dendrymery oraz polimery hiperrozgałęzione należą do grupy polimerów dendrycznych, czyli posiadających nieliniową, gęsto rozgałęzioną przestrzenną strukturę, dodatkowo dendrymery posiadają wysoką symetrię cząsteczki. Wszystkie polimery hiperrozgałęzione i dendryczne, posiadają budowę, którą najłatwiej porównać do budowy drzewa. Stąd też ich nazwa od greckiego słowa *dendron* – drzewo. Badania nad tą klasą związków obecnie najszybciej się rozwijają. Z racji unikalnych właściwości fizykochemicznych polimery tego typu znajdują coraz szersze zastosowanie.

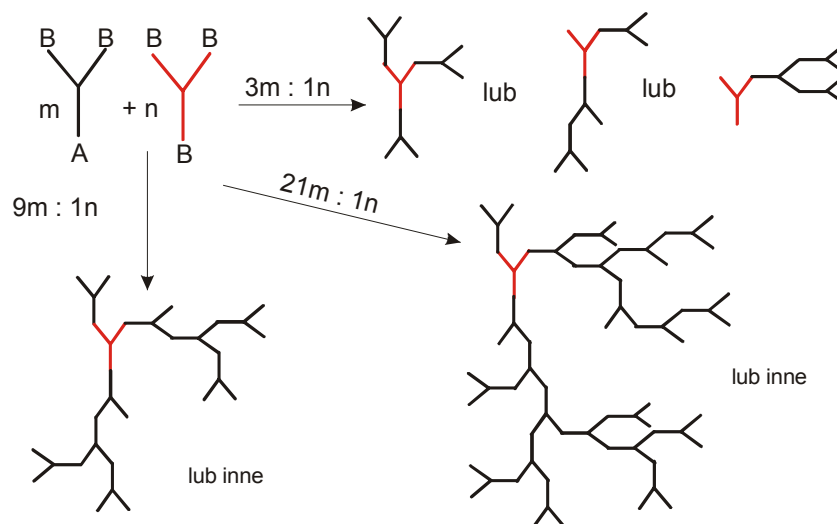
1.3. 1. Metody otrzymywania poliestrów hiperrozgałęzionych.

Poliestry hiperrozgałęzione otrzymuje się w procesie jednoetapowej syntezy, w odróżnieniu od wielostopniowego procesu otrzymywania dendrymerów [31]. Do syntezy wykorzystuje się jako monomery związki o budowie AB_x gdzie A i B to grupy funkcyjne monomeru reagujące z sobą; $x \geq 2$, będące monomerem narastającym oraz B_y gdzie B to grupa funkcyjna monomeru reagująca z grupą A, $y \geq 3$, stanowiące rdzeń.

Opierając się na teoretycznych rozważaniach, możemy ustalić udział molowy reagentów, prowadzący do otrzymania określonej generacji poliestru. Chcąc uzyskać poliestr hiperrozgałęziony pierwszej generacji, mając do dyspozycji monomer narastający typu AB_2 , oraz rdzeń typu B_3 , ich udziały molowe muszą wynosić 3:1. Otrzymanie drugiej i trzeciej generacji wiąże się z odpowiednim zwiększeniem udziału molowego monomeru narastającego w stosunku do monomeru rdzenia np.: dla drugiej generacji to 9:1, dla trzeciej 21:1. Do syntez poliestrów hiperrozgałęzionych bierze się taką całkowitą liczbę moli monomeru narastającego i rdzenia, która pozwala otrzymać w procesie jednoetapowym poliestr hiperrozgałęziony zakładanej generacji [31].

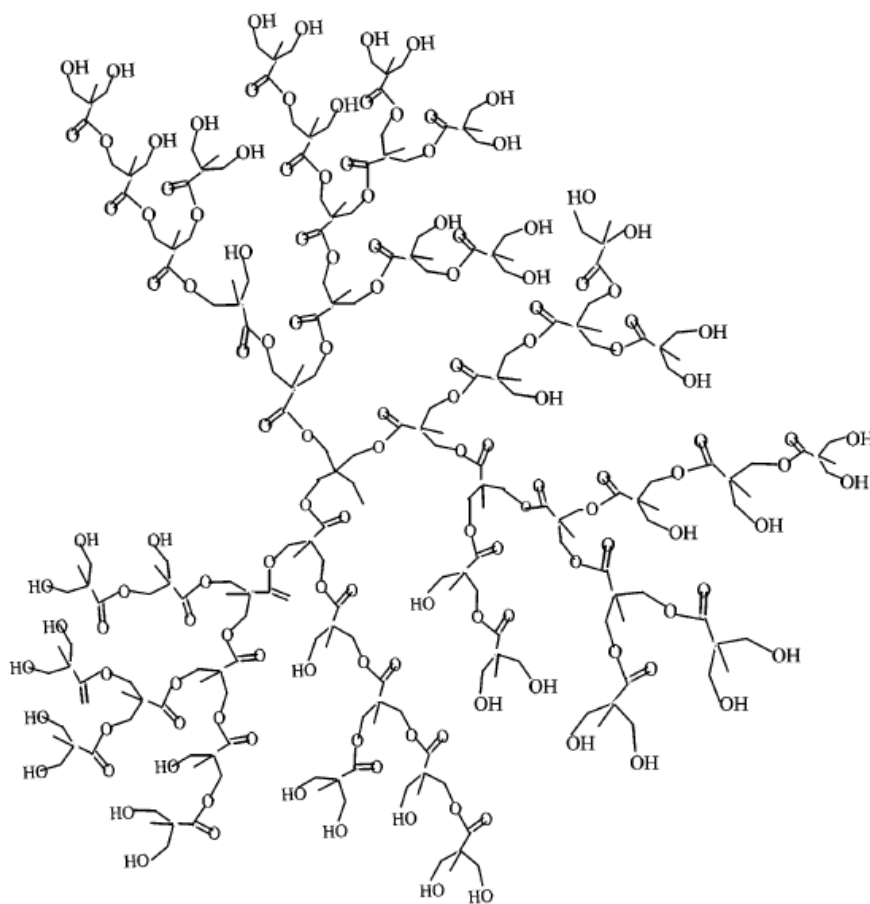
Przy udziale molowym monomeru narastającego do monomeru rdzenia jak 3:1 produktem syntezy poliestrów hiperrozgałęzionych jest zazwyczaj dendrymer, dla którego rozgałęzienie makromolekuły jest idealne. Przy większych udziałach molowych monomeru narastającego jak np.: 9:1, 21:1, idealnego rozgałęzienia nie uzyskuje się (rys. 1). Powstanie produktu hiperrozgałęzionego a nie idealnie rozgałęzionego

dendrymeru w jednoetapowym procesie polikondensacji prowadzonym dla odpowiednich udziałów molowych monomeru rdzenia i monomeru narastającego, spowodowane jest tym że po reakcji grupy B rdzenia, z grupą A monomeru narastającego z utworzeniem grupy estrowej, kolejna cząsteczka monomeru narastającego może przereagować już nie tylko z niezwiązaną grupą funkcyjną B rdzenia, ale także wolnymi grupami B, pochodzącymi od związanej z rdzeniem cząsteczki monomeru narastającego. Nie możemy przewidzieć, z którą grupą B przereaguje grupa A kolejnej cząsteczki monomeru narastającego [32, 33].



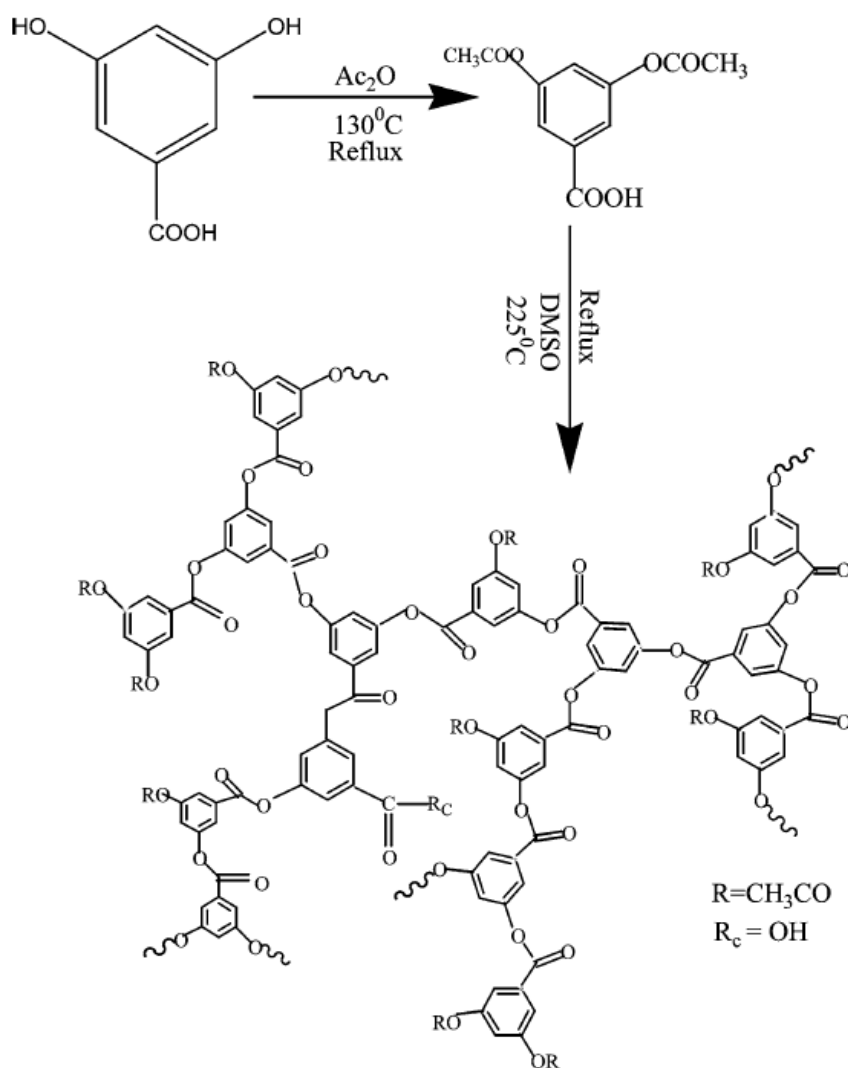
Rys. 1. Przykłady możliwych połączeń przy powstawaniu polimeru hiperrozgałęzionego w zależności od udziałów molowych monomeru rdzenia i monomeru narastającego.

Poliestry hiperrozgałęzione stanowią dużą ilość wszystkich syntezowanych polimerów hiperrozgałęzionych. Najczęściej spotykanymi poliestrami hiperrozgałęzionymi są makrocząsteczki syntezowane z kwasu 2,2'-dihydroksypropionowego (bis-MPA) i tri(metylolo)propanu (TMP). Poliestry hiperrozgałęzione otrzymane z takich monomerów stosowane są do produkcji żywic alkidowych i wyrobów lakierniczych o małej ilości rozpuszczalników organicznych (rys. 2). Poliestry takie udało się rozbudować do 12 generacji [13, 31, 34-38].



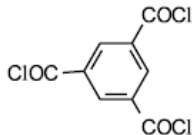
Rys. 2. Poliester hiperrozgałęziony syntezowany z bis-MPA i TMP.

Poliestry hiperrozgałęzione można również otrzymać stosując do ich syntezy odpowiednie aromatyczne związki 3- lub 4 funkcyjne (rys. 3) [38-40].



Rys. 3. Synteza poliestru hiperrozgałęzionego z kwasu 3,5-bis(acetoksy)benzoesowego i kwasu 3,5-dihydroksybenzoesowego

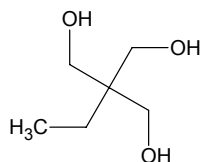
Przeprowadzono również syntezy poliestrów hiperrozgałęzionych o różnych końcowych grupach funkcyjnych (aldehydowa, aminowa, amidowa, sulfonowa) (rys. 4). Poliestry o takiej budowie znalazły zastosowanie w medycynie jako środki pomocnicze do transportu leków lub materiały do produkcji implantów, oraz w analizie chemicznej do kompleksowania i wykrywania metali, a także jako katalizatory w syntezach organicznych [36, 39, 41-46, 47, 48]



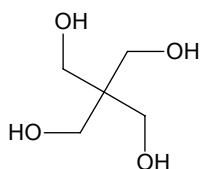
1.3.1.1. Substancje stosowane jako monomer rdzenia poliestrów hiperrozgałęzionych i dendrycznych.

Rdzeń poliestrów hiperrozgałęzionych stanowią substancje typu B_y ($y \geq 3$) [49]. Jako monomery rdzenia poliestrów hiperrozgałęzionych stosowane są:

- Tri(metylo)propan (TMP) ($y=3$) [34]



- Tetra(metylo)metan (Pentaerytryt) ($y=4$) [34]

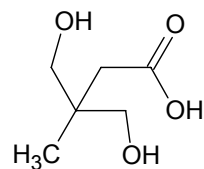


1.3.1.2. Substancje stosowane jako monomery narastające poliestrów hiperrozgałęzionych i dendrycznych.

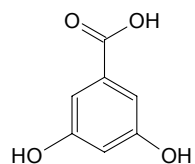
W syntezie poliestrów hiperrozgałęzionych i dendrycznych jako monomery narastające stosowane są substancje typu AB_x których grupa A może reagować z grupą B rdzenia. Grupa B monomeru narastającego jest taka sama jak grupa B rdzenia. Związki te muszą być co najmniej trójfunkcyjne, czyli biorąc pod uwagę to, że grupa A jest grupą funkcyjną zdolną do reakcji z grupą funkcyjną B we wzorze AB_x , x musi być ≥ 2 . Do syntezy poliestrów hiperrozgałęzionych i dendrycznych stosuje się zarówno substancje alifatyczne, aromatyczne, jak i alifatyczno-aromatyczne, posiadające grupy funkcyjne takie jak: $-OH$, $-C(O)OH$, $-OSi(CH_3)_3$, $-C(O)OCH_3$, $-C(O)Cl$, $-NH_2$, $-PH_3$ [15, 31, 32, 34, 35, 43, 44, 50].

Jako monomery narastające poliestrów hiperrozgałęzionych i dendrycznych zastosowano:

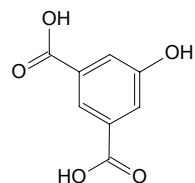
- Kwas 2,2'-dihydroksypropionowy (bis-MPA) [31]



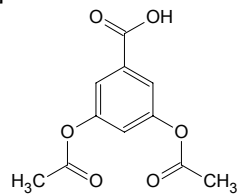
- Kwas 3,5-dihydroksybenzoesowy [34, 44]



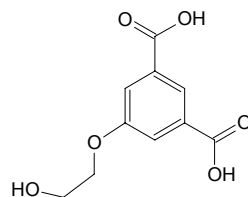
- Kwas 5-hydroksyizoftalowy [34]



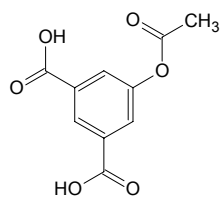
- Kwas 3,5-bis(acetoksy)benzoesowy [34]



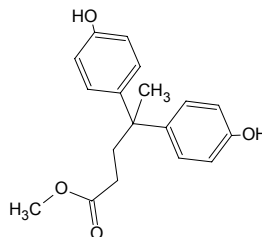
- Kwas 5-(2-hydroksyetyloksy)izoftalowy [15, 34]



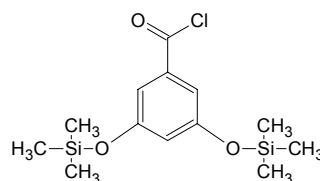
- Kwas 5-acetoksyizoftalowy [34]



- 4,4-bis(4-hydroksyfenylo)walerian metylu [52]



- Chlorek 3,5-di(trimetylosiloksy)benzoilu [34, 44]



1.3.1.3. Modyfikatory poliestrów hiperrozgałęzionych.

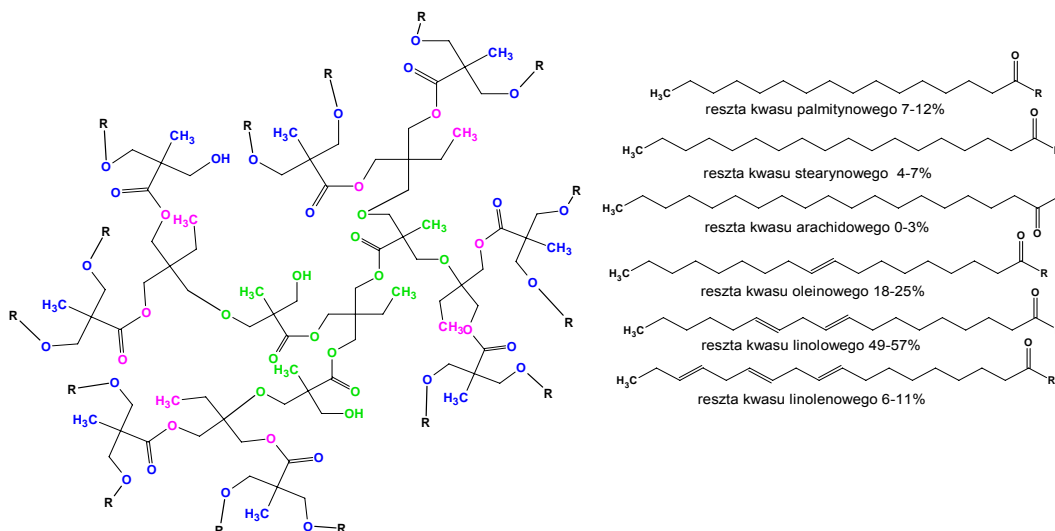
W celu otrzymywania żywic alkidowych do wyrobów lakierniczych o małej zawartości rozpuszczalników organicznych zaczęto stosować poliestry hiperrozgałęzione trzeciej generacji. Poliestry hiperrozgałęzione są następnie modyfikowane mieszaniną nienasyconych kwasów tłuszczowych otrzymanych z różnego rodzaju oleji roślinnych (Tabela 1) [35].

Tabela 1. Zawartość procentowa nienasyconych i nasyconych kwasów tłuszczowych w oleju słonecznikowym, sojowym, rzepakowym i uniwersalnym [51].

Skład	Wzór	Zawartość procentowa kwasów tłuszczowych w oleju słonecznikowym	Zawartość procentowa kwasów tłuszczowych w oleju sojowym	Zawartość procentowa kwasów tłuszczowych w oleju rzepakowym	Zawartość procentowa kwasów tłuszczowych w oleju uniwersalnym
Kwas palmitynowy	$C_{15}H_{31}COOH$	7-9	7-12	3-6	10-15
Kwas stearynowy	$C_{17}H_{35}COOH$	3-5	2-4	1-3	15-20
Kwas oleinowy	$C_{17}H_{33}COOH$ (-C=C-; 9)	40-60	18-25	55-66	30-40
Kwas linolowy	$C_{17}H_{31}COOH$ (-C=C-; 9, 12)	15-25	49-57	17-25	25-38
Kwas linolenowy	$C_{17}H_{29}COOH$ (-C=C-; 9, 12, 15)	22-40	6-11	8-11	25-40

Proces modyfikacji polega na przyłączeniu do wolnych grup hydroksylowych poliestru hiperrozgałęzionego odpowiedniej generacji, cząsteczek nienasyconego kwasu tłuszczowego. Do syntezy poliestrów hiperrozgałęzionych lub dendrycznych, które mają

być zastosowane do otrzymywania żywic alkidowych jako monomer rdzenia stosuje się poliole o ilości grup wodorotlenowych ≥ 3 . Modyfikacja poliestrów hiperrozgałęzionych lub dendrycznych o takiej ilości grup wodorotlenowych monomeru rdzenia nienasyconymi kwasami tłuszczowymi pozwala otrzymać ciekłe nienasycone poliestry hiperrozgałęzione (rys.5) [43].



Rys. 5. Struktura polimeru hiperrozgałęzionego modyfikowanego mieszaniną nienasyconych kwasów tłuszczowych (R) oraz skład procentowy poszczególnych reszt kwasowych w mieszaninie modyfikującej.

1.4. Otrzymywanie poliestrów dendrycznych.

Poliestry dendryczne najczęściej otrzymuje się [53]:

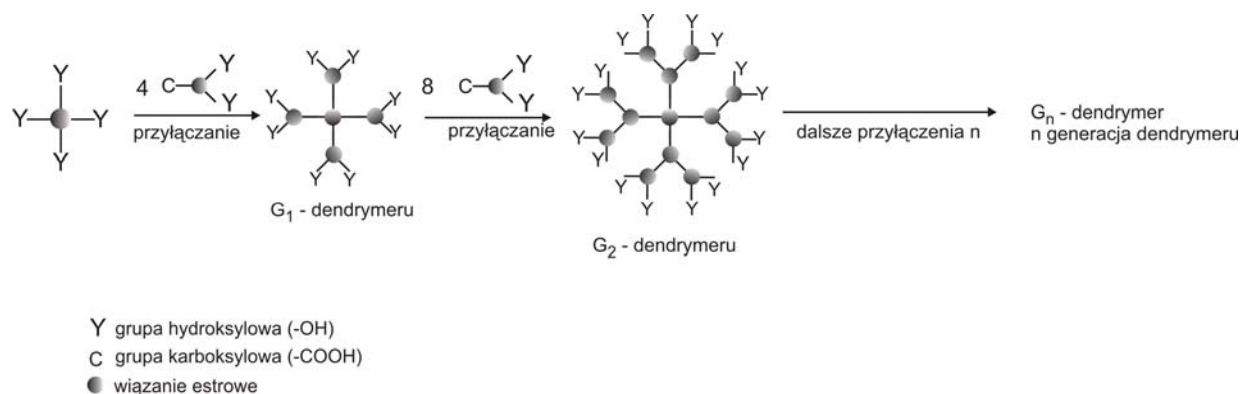
- metodą rozbieżną (divergent) opracowaną przez P. Hodge'a w 1993 roku [54];
- metodą zbieżną (convergent) opracowaną przez C. Hawkera i J.Frecheta w 1990 roku [55];

1.4.1. Metoda rozbieżna.

Metoda ta polega na przyłączeniu do związku typu B_y ($y \geq 3$), będącego rdzeniem cząsteczki dendrymeru, monomeru narastającego typu AB_x . Biorąc pod uwagę to, że A musi być grupą funkcyjną zdolną do reakcji z grupą funkcyjną typu B we wzorze AB_x , x powinno wynosić ≥ 2 .

Jeżeli rdzeń centralny posiada cztery aktywne grupy funkcyjne Y, jak przedstawiono na rys. 6, każda z grup funkcyjnych rdzenia reaguje z jedną grupą funkcyjną C monomeru narastającego. W tym wypadku dla prowadzenia reakcji

monomeru narastającego, należy użyć molowo cztery razy więcej niż monomeru rdzenia. W wyniku tej reakcji w pierwszym etapie otrzymujemy pierwszą generację dendrymer G_1 , która posiada osiem grup Y , które w kolejnym etapie reagują z grupami funkcyjnymi C monomeru narastającego, którego w reakcji należy użyć molowo osiem razy więcej niż monomery rdzenia na początku pierwszego etapu syntezy. Produktem tej reakcji jest dendrymer wyższej generacji G_2 . W kolejnych podobnych etapach otrzymujemy kolejną generację dendrymeru aż do n -tej generacji G_n . Stwierdzono, że w syntezach prowadzonych w opisany sposób dendrymery otrzymano dotychczas jedynie dla $n = 1-3$. Dla kolejnych generacji, gdy $n \geq 4$ powstawały polimery hiperrozgałęzione [2, 35, 36, 41, 52, 56-58].



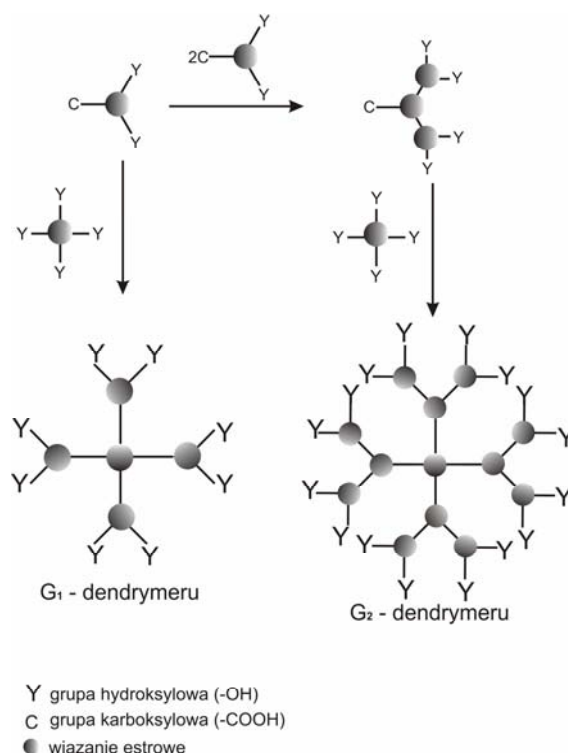
Rys. 6. Schemat przebiegu syntezy poliestru dendrycznego metodą rozbieżną, dla rdzenia posiadającego cztery grupy hydroksylowe.

1.4.2. Metoda zbieżna.

Metoda ta polega na przyłączeniu do monomeru typu B_y ($y \geq 3$), będącego rdzeniem polimeru, monomeru narastającego typu AB_x gdzie $x \geq 2$ lub oligomerów narastających typu nAB_x gdzie n stanowi zakładaną generację dendrymeru.

Jeżeli rdzeń centralny posiada cztery aktywne grupy funkcyjne Y , jak przedstawiono na rys. 7, każda z grup funkcyjnych rdzenia reaguje z jedną grupą funkcyjną C monomeru narastającego. W wyniku tej reakcji otrzymujemy pierwszą generację dendrymeru G_1 . Jeżeli jednak w pierwszej kolejności przeprowadzimy reakcję między monomerem narastającym tak aby uzyskać gałęzie dendrymeru o zakładanej generacji a następnie podstawimy ją do rdzenia centralnego to uzyskamy dendrymer o

żądaney generacji aż do n -tej generacji G_n . W ten sposób przeprowadzono syntezy dendrymerów o $n=1-5$ [2, 35, 41, 52, 56, 57].



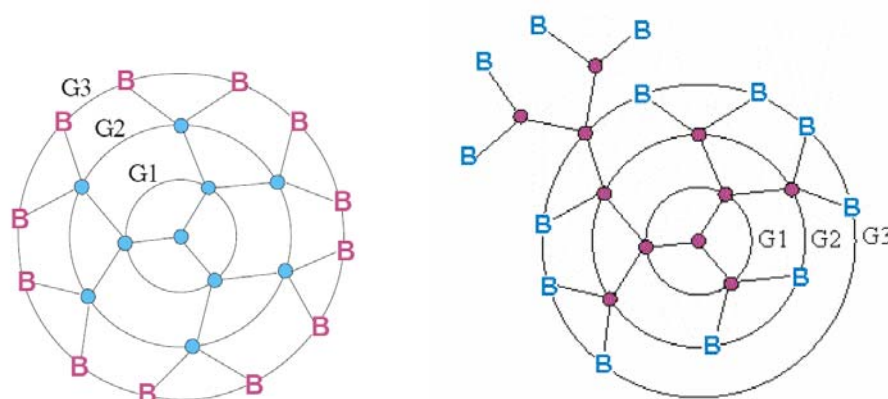
Rys. 7. Schemat przebiegu syntezy poliestru dendrycznego metodą zbieżną z monomerem rdzenia z czterema grupami hydroksylowymi.

1.4.3. Stopień rozgałęzienia makrocząsteczek – generacja dendrymeru i generacja makrocząsteczek hiperrozgałęzionych.

Oznaczanie stopnia rozgałęzienia dendrymeru pozwala ocenić regularność jego budowy. Dla regularnego dendrymeru, dla kolejnych generacji, stopień jego rozgałęzienia (DB) wynosi 1. Budowa dendrymeru związana jest z symetrią cząsteczki a poszczególne etapy odpowiedniego przyłączania wymaganej liczby cząsteczek monomeru narastającego, powodują zwiększenie wielkości makrocząsteczki i jej generacji bez naruszenia symetrii [49, 59].

Dla dendrymeru liczba generacji jest liczbą skończoną. Wynika to z faktu, iż wraz ze wzrostem generacji zmniejsza się powierzchnia upakowania, kolejno przyłączanych cząsteczek monomeru narastającego. Możemy osiągnąć taką sytuację, że kolejne przyłączenia jednostek monomeru narastającego napotyka na ograniczenia steryczne, co uniemożliwia otrzymanie dendrymeru kolejnej generacji [15, 50].

Dla polimerów hiperrozgałęzionych trudno jest określić generację w sposób podobny jak dla dendrymerów, ponieważ dla rosnących makrocząsteczek, cząsteczki monomeru narastającego mogą się łączyć z odpowiednimi grupami funkcyjnymi rdzenia i/lub grupami funkcyjnymi już przyłączonych do niego jednostek monomeru narastającego, tworząc strukturę niesymetryczną (rys. 8) [59, 60].

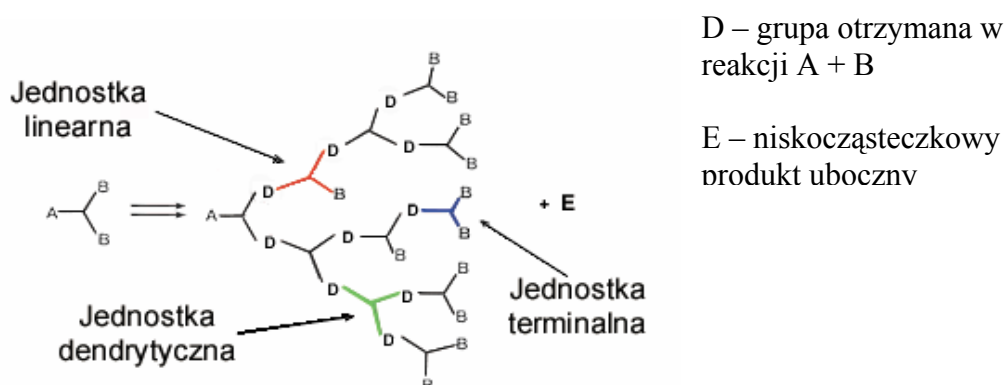


Rys. 8. Modele polimeru dendrycznego i hiperrozgałęzionego, drugiej generacji otrzymanych z trójfunkcyjnego monomeru rdzenia i monomeru narastającego typu AB_2 .

Dlatego dla polimerów hiperrozgałęzionych stosujemy pojęcie stopnia rozgałęzienia. Pojęcie stopnia rozgałęzienia DB (degree of branching) definiuje zależność [31, 61]:

$$DB = \frac{\Sigma \text{ jednostek dendrycznych} + \Sigma \text{ jednostek terminalnych}}{\Sigma \text{ jednostek dendrycznych} + \Sigma \text{ jednostek terminalnych} + \Sigma \text{ jednostek linearnych}}$$

Budowę jednostek linearnych, dendrycznych i terminalnych występujących w strukturze poliesteru hiperrozgałęzionej przedstawiono na rys. 9 [31, 60, 62].



Rys. 9. Schemat ilustrujący pojęcia jednostek linearnych, terminalnych i dendrycznych w strukturze poliesteru hiperrozgałęzionej organicznego.

Stopień rozgałęzienia (DB) dendrymerów wynosi 1 [50]. Dla polimerów hiperrozgałęzionych organicznych (np.: poliestrów hiperrozgałęzionych) stopień rozgałęzienia DB ustalić można na podstawie analizy widm ^{13}C NMR. Na otrzymanym widmie ^{13}C NMR możemy zaobserwować sygnały atomów węgla odpowiednich jednostek struktury polimeru hiperrozgałęzionego (rys. 9). Literaturowe wartości przesunięć chemicznych, przy których pojawiają się sygnały odpowiednich jednostek dla poliestru hiperrozgałęzionego przedstawione zostały w Tabeli 2 [31, 43, 49, 61].

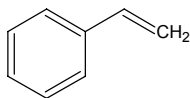
Tabela 2. Wartości przesunięć chemicznych dla czwartorzędowych atomów węgla jednostek strukturalnych dendrytycznych, linearnych i terminalnych.

Jednostka	Wartość przesunięcia chemicznego [ppm]
Dendrytyczna	~46
Linearna	~48
Terminalna	~50

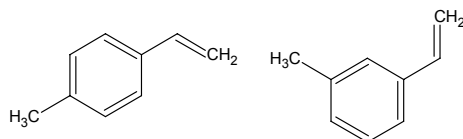
1.5. Sieciowanie liniowych nienasyconych żywic poliestrowych (NŻP).

Procesy sieciowania (utwardzania) NŻP prowadzi się w celu poprawienia ich właściwości użytkowych. Do procesu sieciowania NŻP używamy związki sieciujące takie jak [22, 26]:

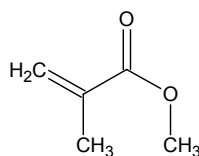
- styren,



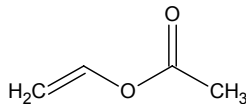
- winylotoluen (mieszanina m - i p-metylostyrenu)



- metakrylan metylu

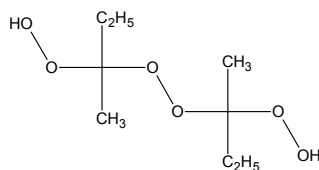


- octan winylu

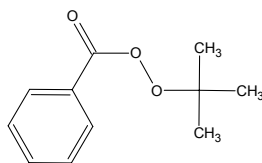


Proces sieciowania nienasyconych żywic poliestrowych polega na łączeniu makrocząsteczek liniowych poliestru przez monomer sieciujący w miejscach występowania wiązań nienasyconych w łańcuchach poliestru. Najczęściej proces sieciowania NŻP przebiega według mechanizmu wolnorodnikowego a do stosowanych inicjatorów procesu sieciowania NŻP należą nadtlarki i wodoronadtlenki ketonów i estry alkiłowe kwasów nadtlakowych [22, 26, 63]:

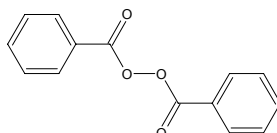
- nadtlak metyloetyloketonu



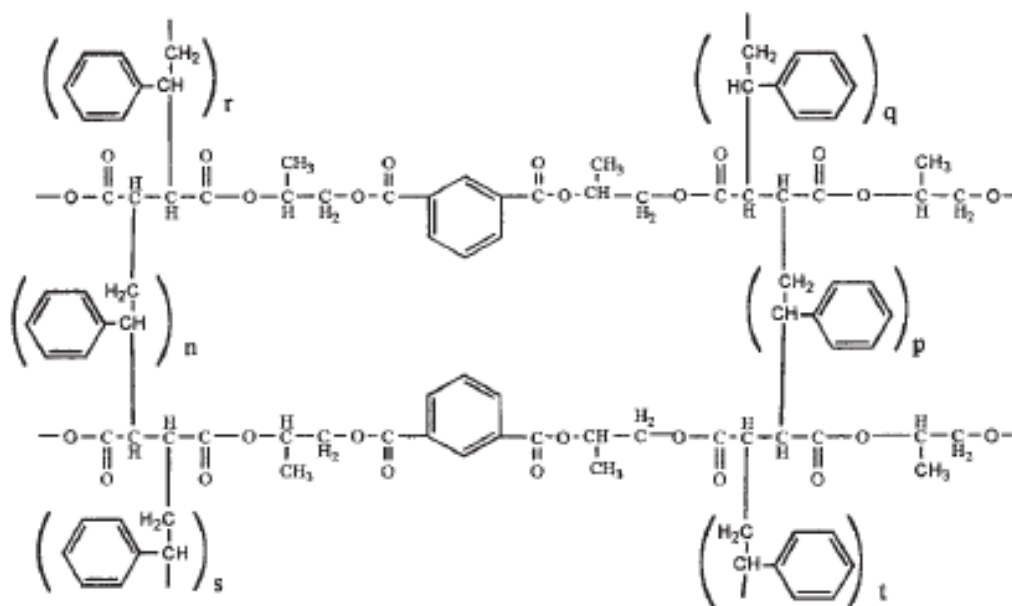
- nadbenzoesan t-butylu.



- nadtlenek benzoilu



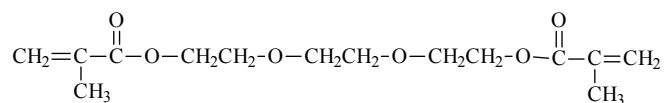
Według uproszczonego opisu bryła utwardzonej żywicy składa się z jednej przestrzennie usieciowanej cząsteczki zbudowanej z łańcuchów poliestru połączonego poprzecznie cząsteczkami monomeru sieciującego. Siatkę przestrzenną usieciowanej żywicy można schematycznie przedstawić następująco (rys. 10) [4, 64]:



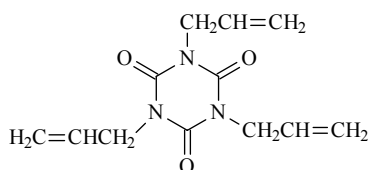
Rys. 10. Schemat poliestru sieciowanego styrenem

Tak otrzymana usieciowana żywica jest odporniejsza od nieusieciowanego poliestru na żółknięcie, degradację pod wpływem światła, posiada zmniejszoną rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych jak również w roztworach soli, kwasów i zasad.

W ostatnich latach rozpoczęto szereg badań nad ograniczeniem a nawet wycofaniem styrenu jako środka sieciującego ze względu na jego wysoką lotność i toksyczność. Jako środek zastępczy zastosowano dimetakrylan glikolu trietylenowego:



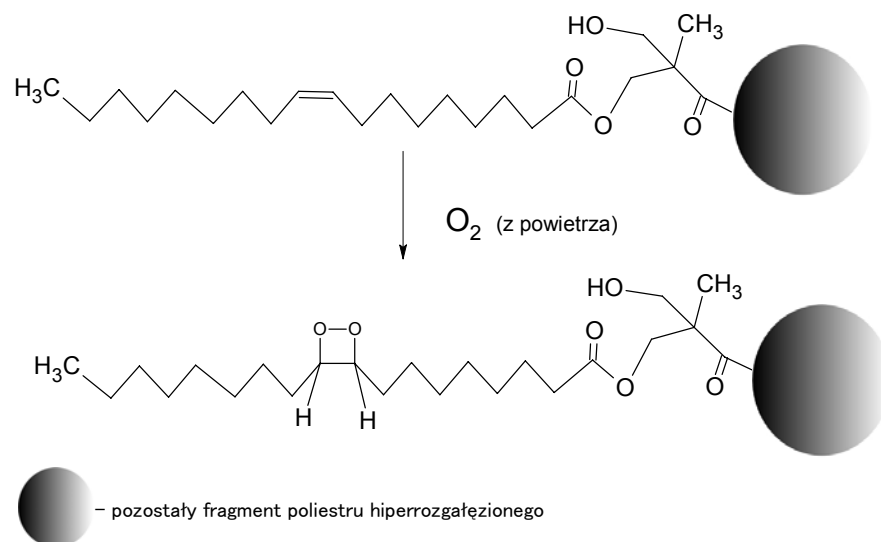
który jest praktycznie nielotny i nie zmienia właściwości usieciowanego poliestru w porównaniu do poliestru sieciowanego styrenem [65]. Stosując jako monomer sieciujący izocyjanuran triallilowy:



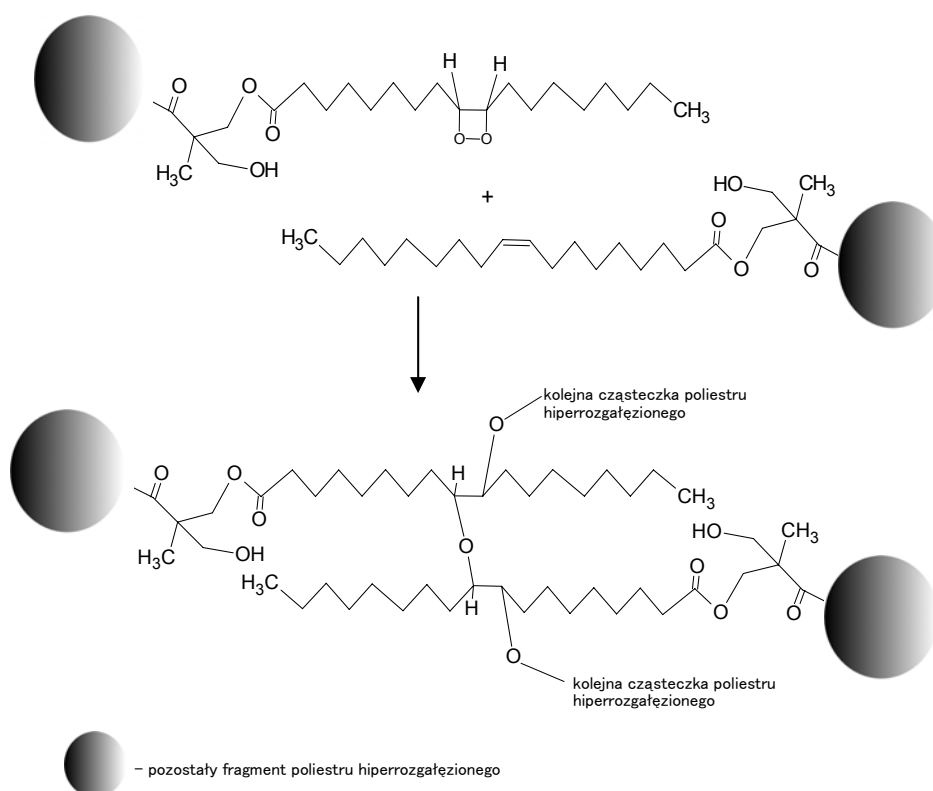
uzyskano utwardzony poliester o bardzo wysokiej wartości temperatury zeszklenia [26].

1.6. Sieciowanie hiperrozgałęzionych nienasyconych żywic poliestrowych.

Proces sieciowania nienasyconych poliestrów hiperrozgałęzionych modyfikowanych nienasyconymi kwasami tłuszczowymi przebiega tak samo jak w klasycznych poliestrach alkidowych. Na rys. 11 i 12 przedstawiono przebieg procesu sieciowania poliestru hiperrozgałęzionego. W pierwszym etapie (rys.11) obserwujemy utlenienie podwójnego wiązania tlenem powietrza. Wynikiem tego procesu, jest powstanie grupy nadtlenkowej. Dzięki utworzeniu takiej grupy, możliwy jest dalszy proces sieciowania. Grupa nadtlenkowa jednej cząsteczki, reaguje z wiązaniem nienasyconym innej cząsteczki poliestru nienasyconego, co prowadzi do ich połączenia, przez utworzenie mostków tlenowych (rys. 12).



Rys. 11. Proces utleniania tlenem powietrza wiązania podwójnego zmodyfikowanego nienasyconym kwasem tłuszczowym poliestru hiperrozgałęzionego.



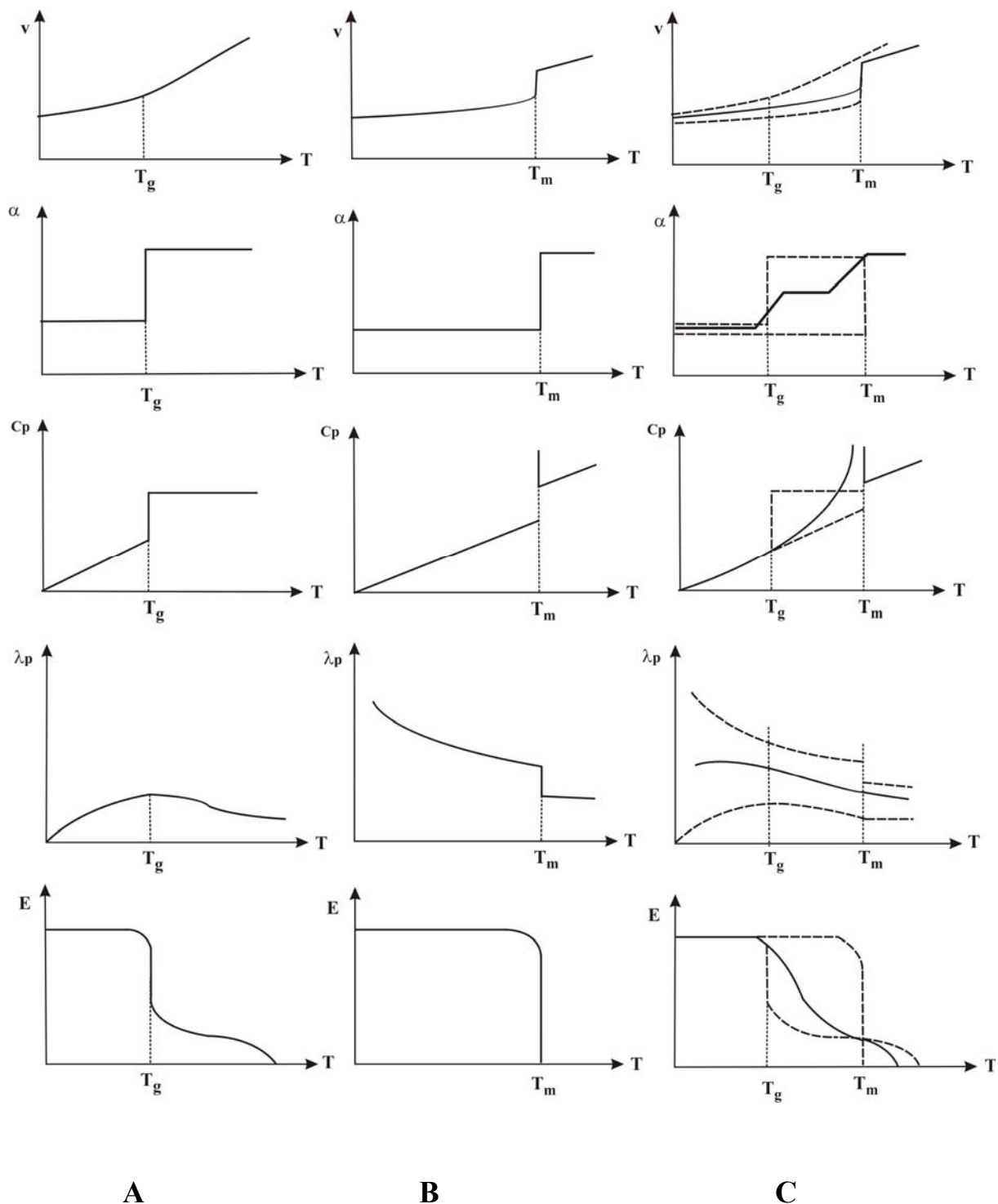
Rys. 12. Proces sieciowania tlenem powietrza wiązania podwójnego zmodyfikowanego nienasyconym kwasem tłuszczowym poliestru hiperrozgałęzionego.

Możliwość sieciowania poliestrów hiperrozgałęzionych modyfikowanych nienasyconymi kwasami tłuszczowymi pod wpływem tlenu powietrza pozwala na stosowanie ich jako powłok ochronnych [35, 43].

2. Wybrane procesy fizyczne w polimerach.

2.1. Stany fazowe i fizyczne polimerów.

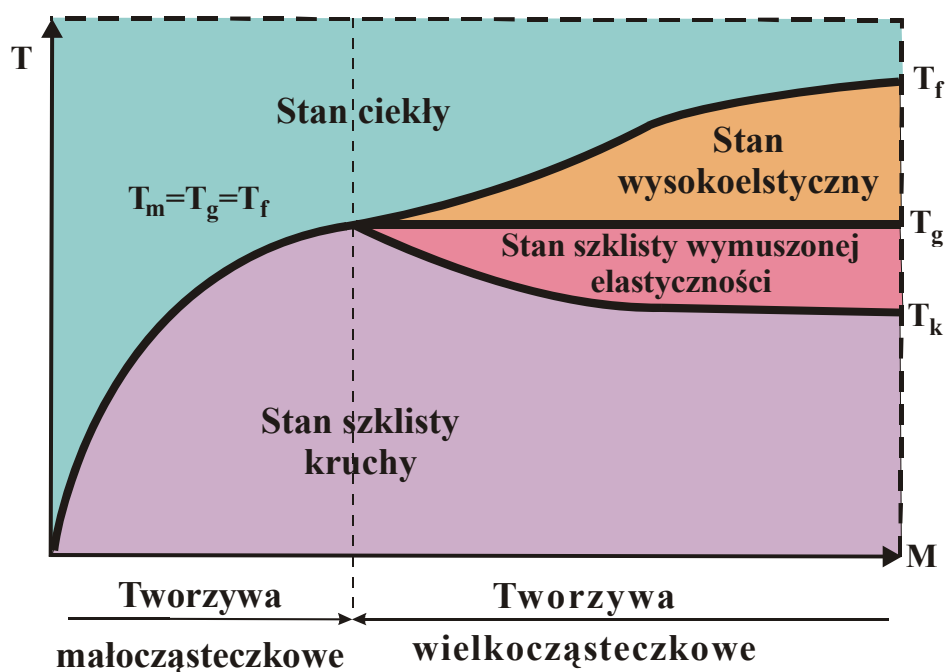
Polimery charakteryzują się zazwyczaj wysokim ciężarem cząsteczkowym. Jest to powodem tego, że nie mogą występować w stanie gazowym. Nie jest również możliwe przeprowadzenie makrocząsteczki ze stanu ciekłego w lotny, ponieważ w wysokiej temperaturze makrocząsteczki ulegają wcześniej procesom degradacji, depolimeryzacji lub destrukcji. W rozumieniu fizyki ciała stałego polimery również nie występują jako substancje w stanie stałym, ponieważ nie wykazują 100 % krystaliczności [66]. Stan fazowy polimerów charakteryzowany jest stopniem uporządkowania makrocząsteczek. Wyróżniamy dwa stany fazowe, stan fazowy bezpostaciowy, w którym występują uporządkowania bliskiego zasięgu (ten stan charakteryzuje przejście szkliste z temperaturą zeszklenia (T_g), i stan fazowy krystaliczny, w którym występuje uporządkowanie dalekiego zasięgu dla tego stanu charakterystyczne jest zjawisko topnienia fazy krystalicznej z temperaturą topnienia (T_m). W warunkach przejścia szklistego oraz topnienia parametry fizyczne: rozszerzalność cieplna, objętość właściwa, ciepło właściwe, przewodność cieplna, moduł sprężystości, wykazują dużą zmianę wartości danego parametru dając możliwość wyznaczenia temperatury, w której te zmiany zachodzą w polimerach (rys. 13) [67, 68].



Rys. 13. Zmiana parametrów fizycznych w temperaturach przejścia szklistego oraz topnienia dla polymerów amorficznych (A), częściowo krystalicznych (C) i dla polymerów (lub materiałów) krystalicznych (B):

V - objętość właściwa, α - rozszerzalność cieplna, C_p - ciepło właściwe, λ_p -przewodność cieplna, E - moduł sprężystości;
gdzie: T_g - temperatura zeszklenia, T_m -temperatura topnienia [67].

Oprócz stanu fazowego wyróżniamy także pojęcie stanu fizycznego polimerów. Stany fizyczne, które charakteryzowane są ruchliwością makrocząsteczek i zależą energii wiązań i możliwością ruchu cieplnego w makrocząsteczce, różnią się od stanów fazowych, określanych tylko stopniem uporządkowania makrocząsteczek. W odróżnieniu od substancji małowielkościowych, w których stan stały przechodzi bezpośrednio w stan ciekły, polimery mogą występować w czterech stanach fizycznych. A mianowicie między stanem szklistym a ciekłym występują: stan wymuszonej elastyczności i stan wysokoelastyczny, którego zakres jest tym szerszy, im wyższy jest ciężar cząsteczkowy polimeru. Wpływ ciężaru cząsteczkowego polimeru na wartość temperatury przemian, zarówno dla związków małowielkościowych, jak i polimerów przedstawiono na rys. 14 [67].



Rys. 14. Wpływ ciężaru cząsteczkowego (M) na temperatury przemian, gdzie: T_k - temperatura kruchości, T_g - temperatura zeszklenia, T_m - temperatura topnienia, T_f - temperatura płynięcia.

Podstawą klasyfikacji poszczególnych stanów fizycznych jest czas relaksacji, czyli czas zaniku naprężeń w cząsteczce, to znaczy czas po upływie którego wywołane naprężenie wraca do wartości początkowej, tj. do stanu równowagi. Zależność czasu relaksacji τ polimeru od temperatury wyrażamy zależnością:

$$\tau = \tau_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)$$

gdzie:

R – stała gazowa

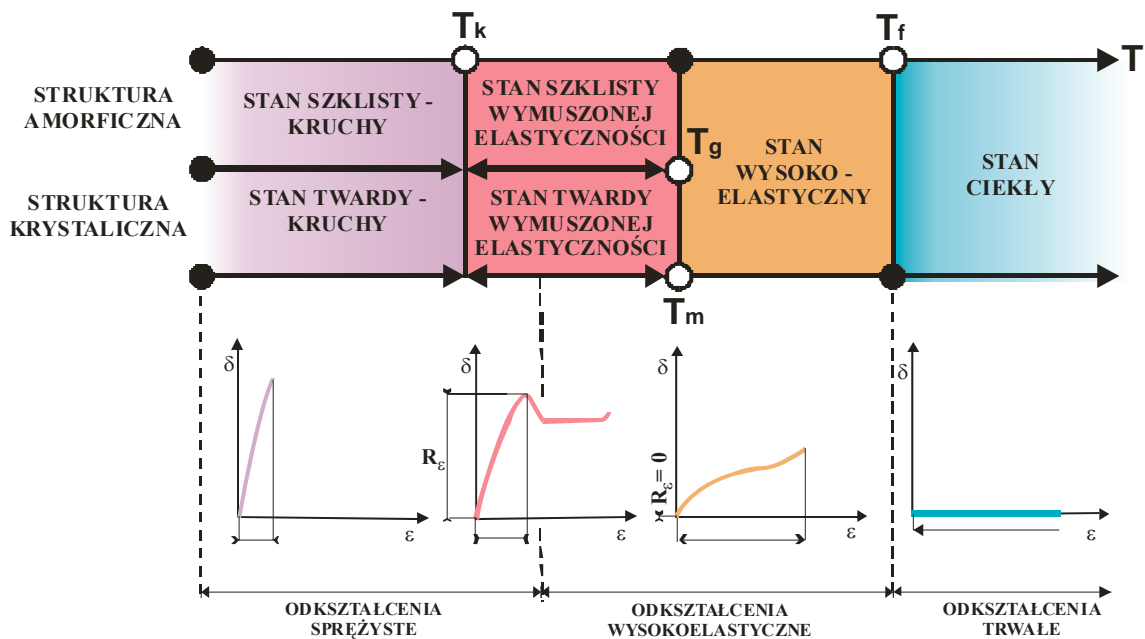
ΔH – entalpia aktywacji [kJ/mol]

T – temperatura pomiaru [K]

τ – czas relaksacji [s],

τ_{∞} - stała czasowa dla oligomerów (10^{-13} [s]),

Wynika stąd, że w niskich temperaturach, poniżej temperatury kruchości T_k , gdy $RT \ll \Delta H$, czas relaksacji dąży do nieskończoności: $\tau \rightarrow \infty$. W warunkach tych oscylujące atomy lub grupy atomów polimeru nie przechodzą z jednego do drugiego położenia równowagi, tzn. nie występuje przemieszczanie się żadnych odcinków makrocząsteczek względem siebie. Taki stan, który odnosi się do fazy amorficznej, nazywany jest stanem szklistym kruchym, natomiast odnoszący się do fazy krystalicznej - stanem twardym kruchym. Charakterystyczne stany fizyczne polimerów zostały przedstawione na rys. 15 [67].



Rys. 15. Stany fizyczne nieusieciowanych tworzyw polimerowych w zależności od temperatury oraz wykresy zależności naprężenia w funkcji odkształcenia $\sigma=f(\epsilon)$. T_k - temperatura kruchości, T_g - temperatura zeszklenia, T_m - temperatura topnienia, T_f - temperatura płynięcia.

Odształcenia występujące poniżej temperatury kruchości T_k mają charakter sprężysty i pojawiają się natychmiast po przyłożeniu obciążenia i nie zależą od czasu obciążenia. Po usunięciu obciążenia odkształcenia natychmiast zanikają. Na wykresie zależności naprężenia od odkształcenia przebieg liniowy ma miejsce do momentu gdy nastąpi pęknięcie materiału polimerowego. Przy niskich temperaturach, do temperatury zeszklenia T_g dla fazy amorficznej oraz do temperatury topnienia T_m dla fazy krystalicznej, zmiany stanów fizycznych zachodzą rozdzielnie w obrębie dwóch faz. W zakresie od temperatury kruchości T_k do temperatury zeszklenia T_g wyróżniamy stan szklisty wymuszonej elastyczności, charakterystyczny dla fazy amorficznej, natomiast od temperatury kruchości T_k do temperatury topnienia T_m wyróżniamy stan twardy wymuszonej elastyczności, charakterystyczny dla fazy krystalicznej. W tych stanach fizycznych dłuższe fragmenty makrocząsteczek mogą przemieszczać się względem siebie. Przemieszczanie to wymuszane jest obciążeniem. W warunkach tych, po wywołaniu naprężeń o wartościach mniejszych od wartości granicy plastyczności polimeru, mają miejsce tylko odkształcenia sprężyste. Natomiast po wywołaniu naprężeń o wartościach równych wartości granicy plastyczności powstają odkształcenia wysokoelastyczne, które związane są z wyprostowywaniem się fragmentów skłębionych łańcuchów polimeru. Po usunięciu obciążenia odkształcenia te zanikają po takim samym czasie, jaki był potrzebny

do ich pojawienia się. Stan wysokoelastyczny jest stanem fizycznym występującym zarówno dla fazy amorficznej, jak i krystalicznej w zakresie od temperatury zeszklenia T_g i topnienia T_m do temperatury płynięcia T_f materiału. W przypadku stanu wysokoelastycznego przemieszczanie się coraz dłuższych fragmentów makrocząsteczek względem siebie zachodzi samoczynnie. Powstające odkształcenia są odkształceniami wyłącznie wysokoelastycznymi, bez względu na wartość wywołanych naprężeń. Odkształcenia te natychmiast całkowicie zanikają powyżej temperatury zeszklenia i topnienia, dlatego nie można ich uważać za odkształcenia trwałe. W przedziale temperatury zeszklenia i temperatury topnienia wartości czasów relaksacji są niewielkie, dlatego też czas zaniku odkształceń jest krótki. Powyżej temperatury płynięcia materiału T_f , gdy $RT = \Delta H$, wartości czasów relaksacji dążą do zera: $\tau \rightarrow 0$. W takich warunkach całe makrocząsteczki ulegają przemieszczaniu (płynięciu). Zmianie ulegają wówczas położenia środków ciężkości poszczególnych łańcuchów. Ten stan, odnoszący się zarówno do fazy krystalicznej jak i amorficznej, nazywany jest stanem ciekłym o dużej lepkości, a powstające odkształcenia mają charakter trwałe i nie zależą od naprężeń występujących w materiale polimerowym [67, 69].

2.2. Zjawiska relaksacyjne.

Zjawiskiem relaksacji nazywamy czasową zależność powrotu układu do stanu równowagi, po jego zaburzeniu przez działający czynnik zewnętrzny [70]. Jeżeli jest to pole elektryczne to prawie natychmiast po włączeniu zewnętrznego pola elektrycznego w dielektryku indukuje się polaryzacja elektronowa P_e i atomowa P_a . Natomiast polaryzacja orientacyjna P_{or} narasta powoli i dopiero po upływie pewnego czasu osiąga ustaloną wartość. Zjawisko powolnego narastania i zanikania polaryzacji orientacyjnej nazywane jest relaksacją dielektryczną. Jeżeli jest to pole mechaniczne, zaburzenia wywołane są przez przyłożenie zewnętrznych naprężeń. Zmienia się lepkość układu, a wyznaczanymi wielkościami mogą być moduł sprężystości Younga E oraz moduł skręcania G [70].

Badanie dynamiki cząsteczek polimeru i zachodzących w polimerze procesów relaksacyjnych jest zagadnieniem złożonym. Obserwowane zjawiska relaksacyjne są ściśle powiązane ze strukturą chemiczną i fizyczną makrocząsteczki. Wykorzystanie różnych technik takich jak spektroskopia dielektryczna i dynamiczno-mechaniczna analiza termiczna (DMTA) pozwala na ustalenie związku między parametrami makrocząsteczkowymi a strukturą cząsteczkową polimeru [71, 72].

W przypadku relaksacji mechanicznej i dielektrycznej ważny jest udział poszczególnych atomów (grup atomów) w materiałach polimerowych, w procesach związanych z dynamicznym zachowaniem się łańcucha lub układu łańcuchów, takich jak lokalne ruchy czy wibracje. Wyznaczono kilka charakterystycznych procesów relaksacyjnych. Relaksacja α nazywana również relaksacją strukturalną, obejmuje występowanie ruchów segmentów łańcucha głównego. Związana jest ze zmianą lepkości układu i wyraża się dużymi zmianami wartości modułu sprężystości. Zachodzi w obszarze przejścia szklanego [73, 74].

Relaksacja typu β związana jest z ruchami łańcuchów bocznych danego polimeru. Natomiast relaksacje γ i δ obejmują ruchy grup pobocznych, przyłączonych do łańcucha głównego lub bocznego polimeru [70].

3. Metody badań struktury liniowych i hiperrozgałęzionych NŻP.

3.1. Analiza elementarna.

Dla poliestrów w większości przypadków wykonuje się analizę pozwalającą na określenie udziału procentowego węgla i wodoru a uzupełnienie wyników analizy elementarnej do 100 % stanowi procentową zawartość tlenu. Dotychczas szczegółowo w literaturze nie opisano analizy polimerów tą metodą. Analizę elementarną stosujemy przede wszystkim do charakterystyki polimerów i oligomerów o zdefiniowanej strukturze, w celu potwierdzenia składu procentowego i czystości polimeru.

3.2. Spektroskopia w podczerwieni IR.

Spektroskopia IR stosowana jest do kontroli procesu polikondensacji podczas otrzymywania NŻP. Wykonując widma próbek mieszanin reakcyjnych pobieranych w czasie procesu estryfikacji w miarę jego postępu obserwujemy zmiany intensywności pasm absorpcji. Rośnie intensywność pasma absorpcji przy częstotliwości 1720-1729 cm^{-1} odpowiadającego drganiom rozciągającym C=O grupy estrowej, maleje intensywność pasma absorpcji przy częstotliwości 3570-3460 cm^{-1} odpowiadającego drganiom rozciągającym grupy OH glikoli oraz maleje intensywność pasma absorpcji przy częstotliwości 1690-1694 cm^{-1} odpowiadającego drganiom rozciągającym grupy C=O grupy karboksylowej kwasu lub przy częstotliwości 1762-1780 cm^{-1} grupy karboksylowej bezwodnika kwasowego [75-77]. Spektroskopię IR stosowano również do określenia

chłonność wody przez NŻP. Stwierdzono, że przy silnej chłonności wody przez żywicę rośnie intensywność pasma absorpcji przy częstotliwości $\approx 3450\text{ cm}^{-1}$ [78, 79].

Na widmach IR poliestrów hiperrozgałęzionych w badaniach przeprowadzonych przez Joon Hak Oh i Jyongsik Janga, zaobserwowano obecność następujących charakterystycznych pasm absorpcji [80, 81]:

1. Dwa intensywne pasma absorpcji przy częstotliwości 1050 cm^{-1} i 1300 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym grupy C-O alkoholu I-rzędowego, dokładne położenie tych pasm zależy od budowy związku.
2. Pasma absorpcji przy częstotliwości 1715 cm^{-1} - 1730 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym C=O grupy estrowej.
3. Pasma absorpcji przy częstotliwości 3400 cm^{-1} – 3450 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym – OH grupy alkoholowej.
4. Dwa intensywne pasma absorpcji przy częstotliwości $\approx 2935\text{ cm}^{-1}$ i $\approx 2860\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom symetrycznym grupy $=\text{CH}_2$.

3.3. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR.

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego pozwala na badanie struktury cząsteczek, w których występują jądra atomowe o różnych spinach jądrowych. Widmo rejestruje się przy stałej częstotliwości promieniowania i zmiennym natężeniu pola magnetycznego. Przy pewnej wartości natężenia pola energia konieczna do zmiany ustawienia protonu odpowiada energii promieniowania, następuje wówczas absorpcja i pojawia się sygnał [5].

Na widmie protonowym ^1H NMR ilość sygnałów informuje nas o tym ile rodzajów atomów wodoru znajduje się w cząsteczce, natomiast położenie sygnałów wskazuje na to jakiego są to atomy wodoru (aromatyczne, alifatyczne, pierwszorzędowe, drugorzędowe, trzeciorzędowe, benzyłowe, winylowe czy acetylenowe) oraz czy atomy te sąsiadują bezpośrednio z atomem wodoru lub innymi atomami czy grupami atomów [82].

Spektroskopia ^1H NMR opiera się na obserwacji rezonansu protonowego (jąder H^1). Częstości rezonansowe różnych protonów H^1 są różne, co jest skutkiem ich różnego otoczenia chemicznego.

Występują zjawiska ekranowania i odsłaniania protonów. Różnica położenia na widmie różnych protonów jest nazywana przesunięciem chemicznym, określanym jako:

$$\Delta\nu = \nu_{\text{pr}} - \nu_{\text{wz}} \text{ [Hz]}$$

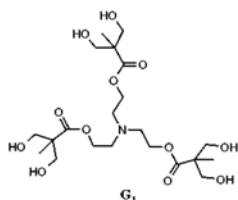
gdzie:

ν_{pr} – częstość rezonansu protonu w próbce

ν_{wz} – częstość rezonansu protonu we wzorcu

Badania metodą ^1H NMR są najczęściej stosowaną metodą służącą do opisu struktur związków organicznych w tym poliestrów [5-7].

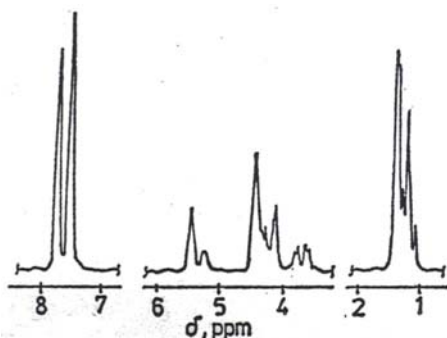
Goswami i Singh przeprowadzili syntezę oligoestru dendrycznego pierwszej generacji z zastosowaniem bis-MPA jako monomeru rdzenia i trietanolaminy (TAE) jako monomeru narastającego [83].



Dla otrzymanego związku na widmie ^1H -NMR zaobserwowali sygnały o charakterystycznych przesunięciach chemicznych [ppm] przy: 3.99 (2H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-$), 3.40-3.52 (4H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 4.55-4.59 (2H, CH_2-OH), 1.13-1.18 (3H, CH_3-CH_2-), 1.03 (3H, $\text{CH}_3-\text{C}-$) [83].

Fraget i Marechel otrzymali ester kwasu fталowego i glikolu 1,2-propylowego [4]. Dla otrzymanego związku na widmie ^1H -NMR (rys. 16) zaobserwowali charakterystyczne przesunięcia chemiczne[4]:

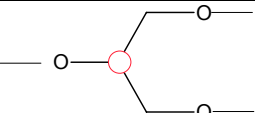
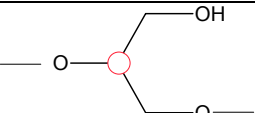
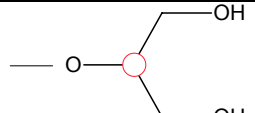
- 1 – 1,6 ppm pochodzące od protonów grupy $-\text{CH}_3$
- 4 – 4,8 ppm pochodzące od protonów grupy $-\text{CH}_2$
- 5 – 5,6 ppm pochodzące od protonów grupy $=\text{CH}-$
- 7,4 – 7,8 ppm pochodzące od protonów grupy ArH



Rys. 16. Widmo ^1H NMR estru kwasu fталowego i glikolu 1,2-propylowego.

Parzuchowski i pozostali otrzymali poliester hiperrozgałęziony z gliceryny i kwasu kaprylowego [45]. Spektroskopię ^1H NMR zastosowali do charakterystyki otrzymanych poliesterów. Stwierdzili różnicę przesunięć chemicznych protonu grupy $-\text{CH}$ gliceryny w zależności od tego, czy podstawione były pozostałe grupy wodorotlenowe gliceryny (Tabela 3) [45].

Tabela 3. Zależności przesunięcia chemicznego protonu grupy $-\text{CH}$ gliceryny od ilości podstawionych grup wodorotlenowych.

Podstawienie grup wodorotlenowych w glicerynie	Charakterystyczne przesunięcie chemiczne [ppm]
	4,85-4,75
	3,90-3,80
	3,60-3,55

3.4. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC).

Techniką skaningowej kalorymetrii różnicowej możemy badać ilościowo procesy cieplne obserwowane dla badanej substancji. Metoda ta przydatna jest szczególnie do badań procesów cieplnych w ciałach stałych (np. polimerach), do wyznaczanie temperatury zeszklenia (T_g), temperatury topnienia (T_m), temperatury mięknięcia (T_f), temperatury krystalizacji (T_k), sprawdzanie czystości badanych substancji (także cieczy) [64]. Mierzy się różnicę energii doprowadzonej do substancji badanej i wzorcowej. Różnica energii mierzonej jest w funkcji czasu lub temperatury.

W kalorymetrze dynamicznym DSC mierzy się strumień energii dH/dt płynący z elementów grzewczych do badanej próbki lub odnośnika w funkcji temperatury lub czasu. Termogram w DSC zapisany jest w układzie współrzędnych: temperatura (oś odciętych) i strumień energii dH/dt (oś rzędnych). Powierzchnia pola pod konturem piku jest wprost proporcjonalna do efektu cieplnego przemiany [84, 85].

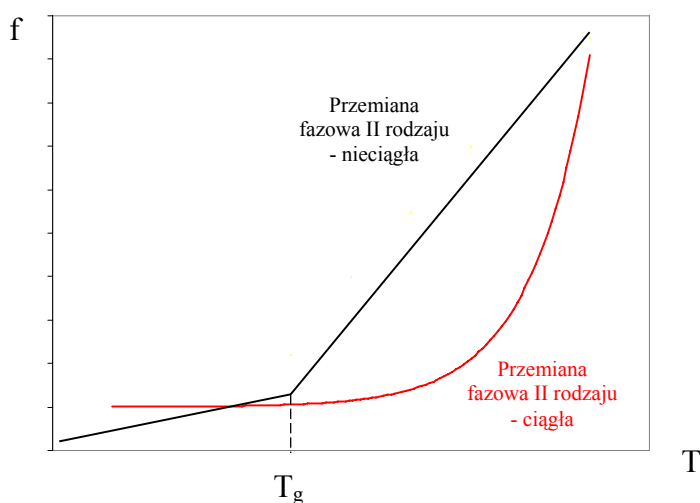
Technikę różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) powszechnie stosujemy do badań kinetyki utwardzenia (sieciowania) żywic nienasyconych w wysokiej temperaturze.

Obserwowana jest zmiana ciepła reakcji utwardzania. Jest ona proporcjonalna do czasu trwania reakcji [86, 87].

Techniką DSC prowadzono badania kinetyki reakcji polikondensacji oraz sieciowania NŻP. Pomiary DSC możemy zastosować do wyznaczania energii aktywacji podczas sieciowania NŻP co pozwala następnie dobrać taki inicjator procesu sieciowania i jego ilość aby maksymalnie obniżyć wartość tej energii [88-91]. Stosując DSC do badań NŻP możemy wyznaczyć T_g danej żywicy jak również, na podstawie pomiaru ciepła reakcji sieciowania, możemy uzyskać informacje o stopniu przemiany wiązań podwójnych. Energia aktywacji procesu sieciowania żywic maleinowo-ftalowych styrenem wynosi od 68,5 do 73,2 kJ/mol [92].

3.4.1. Temperatura zeszklenia T_g .

Ważną cechą charakteryzującą właściwości polimerów jest ich temperatura zeszklenia T_g , która jest temperaturą przemiany II rodzaju. W przemianie tej zarówno entalpia swobodna, jak i jej pierwsze pochodne względem temperatury i ciśnienia (entropia i objętość swobodna układu) zmieniają się w sposób ciągły. Wielkości fizyczne związane z wyższymi pochodnymi entalpii swobodnej (pojemność cieplna, współczynnik ściśliwości i rozszerzalności) zmieniają się w sposób nieciągły. Temperaturę, w której ta nieciągłość występuje, uznaje się za temperaturę przemiany fazowej II rodzaju (Rys.17). W tej temperaturze tworzywa przechodzą ze stanu elastycznego w stan szklisty. Przemiana ta jest spowodowana zahamowaniem swobodnych obrotów segmentów łańcuchów polimerów.



Rys. 17. Ciągłość i nieciągłość w przemianie fazowej II rodzaju.

Przejście materiałów ze stanu elastycznego w stan szklisty wywołane jest spadkiem ruchliwości cząsteczek wraz ze spadkiem temperatury, co powoduje zanikanie objętości swobodnej w materiale. Na podstawie wyników badań szerokiej gamy polimerów Williams, Landel i Ferry w 1956 r. wyprowadzili równanie empiryczne (WLF) na zależność między współczynnikiem czasów relaksacji i temperaturą [93]:

$$\ln \alpha_T = \frac{-17,44T_g}{51,6 + T - T_0}$$

gdzie:

α_T – współczynnik czasów relaksacji (np. mechanicznej) w temperaturach T i T_0 lub T_g

T_0 – w przybliżeniu spełnia zależność: $T_0 = T_g - 50$ K

T – temperatura pomiaru [K]

Poniżej temperatury zeszklenia polimery przypominają przechłodzone ciecze (szkła). Przy szybkim chłodzeniu polimeru, nie zdąży nastąpić jego krystalizacja i polimer ulegnie przechłodzeniu. Przy przechłodzeniu polimeru segmenty jego łańcucha zostaną pozbawione ruchliwości poza oscylacjami wokół wzajemnych położeń cząsteczek. Na granicy T_g następuje zmiana skokowa właściwości fizykochemicznych polimerów: gęstości, lepkości, ciepła właściwego, modułu sprężystości, współczynnika stratności dielektrycznej i oporu właściwego. Ulegają również zmianom takie ich właściwości jak moduł Younga oraz współczynniki dyfuzji i załamania światła [84]. Wartość T_g polimeru zależy od jego ciężaru cząsteczkowego, stopnia krystaliczności, stereoregularności, usieciowania oraz rozgałęzienia makrocząsteczek. Oznaczone wartości T_g przemysłowych żywic poliestrowych w zależności od ich budowy wynosiły od 300 do 355 K [94-96].

4. Metody badań procesów relaksacyjnych w polimerach.

4.1. Spektroskopia dielektryczna - właściwości elektryczne dielektryków.

Zgodnie z podziałem ciał stałych, według kryteriów teorii pasmowej, do dielektryków zaliczamy te ciała, których szerokość pasma zabronionego jest większa od 5 eV, gdy ich rezystancja jest większa do $10^8 \Omega$ a przenikalność elektryczna względna jest większa od 1,9 [97]

W przypadku większości polimerów parametry te są spełnione, jednak nie wszystkie polimery są dielektrykami. Do polimerów które nie są dielektrykami zaliczamy:

- Polielektrolity – np.: kwas poli(styrenosulfonowy) [98].
- Polimery aktywne elektrycznie – np.: kopolimer poli(fluorowinylden-trifluoroetylen) [P(VDF-TrFE)] [99].
- Polimery przewodzące bez wypełniaczy – np.: poli(fenylosulfid) [100].
- Polimery przewodzące z wypełnieniem – np.: polimery z wypełnieniem grafitowym, metalicznym lub nanokompozyty [101].
- Polimery z wymiennym jonem – np.: poliuretan z jonami litu [102].

Przykładowe polimery zaliczane do dielektryków przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4. Dielektryki organiczne [103].

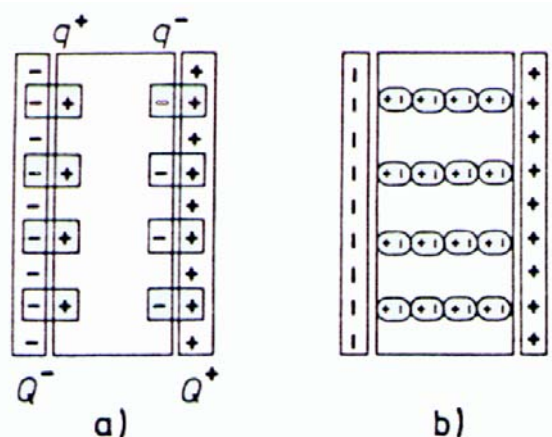
Dielektryki organiczne			
Naturalne	Syntetyczne		
	Elastomery	Plastomery	
		Termoplasty	Duroplast
celuloza, woski, kauczuk naturalny, bursztyn, kalafonia.	polibutadien, poliizobutylen, polichloropren, polisulfony, elastomery fluorowe, elastomery silikonowe.	polietylen, polistyren, poliestery, poli winyl, poliwęglan, polimery fluorowe, Poliimidy.	fenoplast, aminoplasty, epoksydy, poliestry,

O właściwościach elektrycznych dielektryka decydują ładunki swobodne i związane. Ładunki swobodne tworzą obecne w tworzywie jony i nośniki ładunków, które mogą poruszać się w polu elektrycznym. Ruchliwość takich ładunków jest bardzo mała

jednak wystarczająca do zaobserwowania przepływu prądu, którego miarą jest przewodnictwo ośrodka χ . Ładunkami związanymi określamy grupy polarne atomów znajdujących się w łańcuchu głównym i łańcuchach bocznych polimeru. Grupy te mogą się obracać (orientować) w przyłożonym zewnętrznym polu elektrycznym, co jest równoważne przepływowi prądu elektrycznego zwanego prądem przesunięcia w dielektryku [104].

Zjawisko rotacji grup polarnych w dielektrykach nazwano polaryzacją orientacyjną (dipolową) dielektryka. W polu elektrycznym następuje również polaryzacja deformacyjna. Ponieważ ruchliwość ładunków swobodnych w różnych fazach jest inna, na granicy faz tworzy się potencjał związany z podwójną warstwą elektryczną, jest to tak zwana polaryzacja międzyfazowa [104].

Makroskopowo polaryzację związaną z istnieniem obu ładunków w dielektrykach przedstawiono schematycznie na rys. 18.



Rys. 18. Makroskopowy obraz polaryzacji: a) polaryzacja związana z ładunkiem swobodnym, b) polaryzacja związana z ładunkiem związanym [105].

4.2. Dielektryk w zmiennym polu elektrycznym – relaksacja dielektryczna.

4.2.1. Równanie relaksacyjne Debye'a – Pellata.

W przypadku badania procesów relaksacji dielektrycznej elastomeru lub stałego poliestru zewnętrzne pole elektryczne oddziałuje z polaryzacją P całej próbki, a więc mamy do czynienia z tak zwaną polimolekularną odpowiedzią układu na którą składają się zespolona przenikalność elektryczna ε^* ($\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$), częstość pola zewnętrznego ω i czas relaksacji τ_D . Zależności te zostały opisane równaniem relaksacyjnym Debye'a –

Pellata, które stanowi podstawę opisu większości zjawisk relaksacji dielektrycznej w układach molekularnych [104-107].

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_D}$$

gdzie:

- τ_D – jest stałą czasową określaną nazwą czasu relaksacji dielektrycznej opisującej szybkość narastania oraz relaksacyjnego zaniku polaryzacji w czasie,
- ε' – część rzeczywista przenikalności elektrycznej, związana z kwadratem prędkości rozchodzenia się zaburzeń w ośrodku,
- ε_0 – przenikalność elektryczna w próżni,
- ε_{∞} – przenikalność elektryczna przy $\omega \rightarrow \infty$,
- ω – częstotliwość pola elektrycznego.

4.2.2. Czas relaksacji.

Czas relaksacji zgodnie z teorią Debye'a jest wielkością określającą częstotliwość ω_{max} przy której ε'' (urojona składowa przenikalności dielektrycznej) osiąga największą wartość. Zakładając że cząsteczki wzajemnie na siebie oddziałują, możemy powiedzieć że wielkość ta związana jest z momentem bezwładności cząsteczki, określającym własny okres drgań cząsteczek w danym związku. W przypadku cząsteczek polarnych ruchliwość ich powoduje, że dipole są ułożone równomiernie we wszystkich kierunkach, a pola ich wzajemnie się równoważą. W polu elektrycznym dipole ulegają częściowej orientacji, stanowiącej wynik równowagi orientującego działania pola zewnętrznego i dezorientującego działania ruchów termicznych. Po usunięciu pola zewnętrznego cząsteczki stopniowo wracają do statystycznego położenia średniego (stanu równowagi). Proces dochodzenia układu do stanu równowagi można opisać funkcją eksponencjalną w postaci:

$$\Phi(t) = e^{-\left(\frac{t}{\tau_D}\right)}$$

- gdzie: τ_D – jest stałą czasową określaną nazwą czasu relaksacji dielektrycznej opisującej szybkość narastania oraz relaksacyjnego zaniku polaryzacji w czasie,
- t – czas [106].

4.2.3. Zależność czasu relaksacji od temperatury i ciśnienia.

Dochodzenie układu do stanu równowagi opisane funkcją relaksacyjną $\Phi(t)$ jest silnie zależne od czynników zewnętrznych tj. ciśnienia i temperatury, jak również od stanu skupienia układu badanego (co pośrednio wiąże się z temperaturą i ciśnieniem), budowy molekuly i energii oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych.

Zależność funkcji relaksacyjnej można opisać prostym wzorem:

$$\frac{\Delta x}{\Delta x_0} = e^{-\left(\frac{t}{\tau_D}\right)}$$

gdzie : Δx – stan układu w nowych warunkach równowagowych po zmianie ciśnienia lub temperatury,

Δx_0 – stan początkowy układu,

τ_D – jest stałą czasową określaną nazwą czasu relaksacji dielektrycznej opisującej szybkość narastania oraz relaksacyjnego zaniku polaryzacji w czasie,

t – czas.

Z tej prostej zależności wynika, że czas relaksacji jest funkcją temperatury i ciśnienia. Najczęściej bada się zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury.

Prowadząc pomiary przy stałej częstotliwości a zmiennej temperaturze wartości czasu relaksacji zmieniają się - przy podwyższaniu temperatury maleją. W równaniu Debye'a – Pellata wartości rzeczywistej ε' i urojonej ε'' przenikalności dielektrycznej są przedstawiane jako iloczyn $\omega\tau$, zatem zależność czasu relaksacji τ od temperatury przy stałej częstotliwości jest identyczna z zależnością częstotliwości ω od czasu relaksacji w stałej temperaturze. W niskiej temperaturze czas relaksacji jest długi, polaryzacja nie nadąża za zmianami pola, a ε' jest bliskie ε_∞ , w wyższej temperaturze zbliża się do ε_0 . W temperaturze maksymalnej w której $\omega_c = \frac{1}{\tau_D}$, stratność przechodzi przez maksimum, a przenikalność dielektryczna ma wartość średnią [106].

4.2.4. α , β , γ – relaksacja.

W przypadku badań relaksacyjnych dielektrycznych czas relaksacji, zgodnie z teorią Debye'a, jest wielkością określającą częstotliwość ω_{max} , przy której ε'' osiąga największą wartość.

Badania dielektryków metodą spektroskopii dielektrycznej prowadzi się w celu obserwacji procesów relaksacyjnych i wyznaczenia dla tych procesów charakterystycznych czasów relaksacji. Zauważono, że zazwyczaj dla dielektryków obserwuje się dwa lub trzy procesy relaksacji: α , β , γ , które charakteryzują różne czasy relaksacji [108].

Proces α - relaksacji, związany z ruchem rotacyjnym molekuł, nazywany również relaksacją strukturalną, jest jednym z najwolniejszych procesów relaksacyjnych i może być opisany funkcją Havriliaka -Negami. Z dążeniem ośrodka do fazy szkła, ruchy molekuł ulegają znacznemu spowolnieniu. Można to zaobserwować jako przesunięcie na krzywej absorpcyjnej maksimum pików odpowiadającego α - relaksacji w kierunku niższych częstotliwości w miarę spadku temperatury (lub wzrostu ciśnienia) [109].

Kolejnym procesem relaksacyjnym jest proces odpowiadający za zmiany szybsze niż obserwowane dla α - relaksacji, dlatego pojawia się zawsze w częstotliwościach wyższych od częstotliwości charakterystycznych dla pików relaksacji strukturalnej. Proces ten najczęściej obserwowany jest, kiedy materiał jest już w stanie szkła i nazywamy go β - relaksacją. Ponieważ amplituda pików β - relaksacji jest znacznie mniejsza od amplitudy pików α - relaksacji, to pik α - relaksacji często przykrywa szybszy proces drugorzędowy tak, że w pewnych obszarach temperatur praktycznie niemożliwe jest ich rozdzielenie i znalezienie maksimum pików β - relaksacji.

Procesy α - i β -relaksacji mają różną zależność temperaturową. Podczas gdy, α -relaksacja nie daje się opisać prawem Arrheniusa to maksimum pików β -relaksacji przesuwa się z temperaturą zgodnie z tym prawem [110, 111].

Badania wykazały że procesy α - i β -relaksacji zależą od temperatury i ciśnienia [49,112-114]. Zauważono, że w niektórych przypadkach przebieg procesów α - i β -relaksacji zależy nie tylko od budowy badanego materiału (polimeru) ale także od obecności środków dodawanych jako substancje wzbogacające materiał [9, 114, 115].

Przebieg procesów relaksacyjnych poliestrów zależy przede wszystkim od rodzaju wolnych grup funkcyjnych (np.: hydroksylowa, karboksylowa, itp.) występujących w polimerze oraz rodzaju fragmentów strukturalnych [70, 108, 112]. Wprowadzane wraz z substancją sieciującą inne grupy funkcyjne lub fragmenty strukturalne (np. grupa fenyłowa styrenu jako czynnika sieciującego) wpływają na przebieg procesów relaksacyjnych [49].

Przebieg procesów α - i β -relaksacji związane jest z możliwością orientacji poszczególnych fragmentów molekuł lub całej molekule (Tabela 5) [105].

Tabela 5. Czas relaksacji i częstotliwości pomiarów dla obserwowanych procesów α - i β - relaksacji.

Mechanizm relaksacji	Czas relaksacji [s]	Częstość [Hz]
β - relaksacja		
Orientacja fragmentów strukturalnych w stałych polimerach	$10^4 - 10^{-4}$	$10^{-5} - 10^3$
Orientacja grup funkcyjnych w ciałach stałych	$10^{-5} - 10^{-11}$	$10^4 - 10^{10}$
α - relaksacja		
Orientacja całej molekuly wokół własnej osi	$10^{-6} - 10^{-9}$	$10^5 - 10^8$

W przypadku niektórych związków stwierdzono występowanie relaksacji trzeciorzędowej zwanej γ -relaksacją. Proces γ -relaksacji, obserwuje się w niskich temperaturach i następują zazwyczaj po procesach α - i β -relaksacji. Relaksacja γ nie jest zjawiskiem częstym i związana jest z ruchami grup przyłączonych do głównego lub bocznego łańcucha polimeru [70].

4.2.5. Stratność dielektryczna.

Orientacja trwałych dipoli pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego związana jest z absorpcją pewnej ilości energii. Energia ta jest rozproszona przy zderzeniach z sąsiadującymi cząsteczkami w postaci ciepła Joule'a. Miarą tej energii jest stratność dielektryczna będąca składową urojoną ε'' . Wielkością materiałową jest współczynnik stratności dielektrycznej $\tan \delta$ określający część energii pola która ulega przemianie na ciepło w jednostce objętości danego materiału w czasie jednego okresu zmiany pola [106].

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''}$$

4.2.6. Absorpcja i dyspersja dielektryczna.

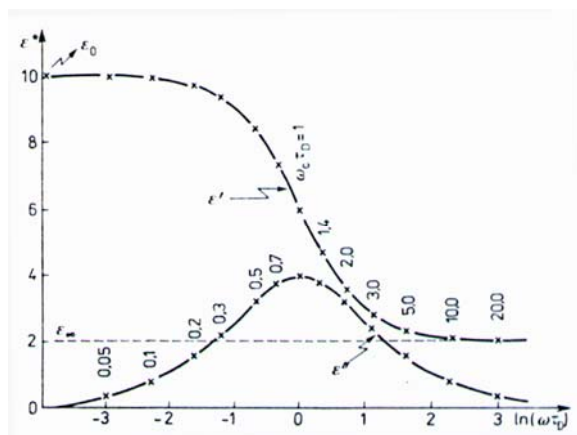
W celu przeanalizowania problemu absorpcji i dyspersji dielektrycznej należy rozłożyć równanie Debye'a – Pelleta na część rzeczywistą i urojoną:

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}} = \frac{1}{1 + (\omega\tau_D)^2} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau_D)^2}$$

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}} = \frac{\omega\tau_D}{1 + (\omega\tau_D)^2} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon'' = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau_D)^2} * \omega\tau_D$$

Widać stąd, że straty dielektryczne stają się równe zero zarówno na granicy dużych i małych częstotliwości. Jednak w przypadku rzeczywistej części przenikalności elektrycznej ε' otrzymujemy [105, 114]:

$$\begin{aligned}\varepsilon' &\rightarrow \varepsilon_0 & \text{dla} & \omega \rightarrow 0 \\ \varepsilon' &\rightarrow \varepsilon_\infty & \text{dla} & \omega \rightarrow \infty\end{aligned}$$



Analizując hipotetyczny wykres, możemy zauważyć że przy częstotliwościach $\omega \sim \frac{1}{\tau_D}$ przenikalność elektryczna wykazuje dyspersję (zwaną również anomalną dyspersją). Przy częstotliwości krytycznej $\omega_c = \frac{1}{\tau_D}$, straty dielektryczne (absorpcja dielektryczna) osiąga maksimum. Z zależności ε' i ε'' od częstotliwości pola zewnętrznego możemy wyznaczyć czas relaksacji dielektrycznej [116]. Jedną z metod wyznaczania τ_D polega na różniczkowaniu pików absorpcyjnych. Współrzędna punktu, która określa miejsce gdzie pochodna ε'' przyjmuje wartość równą zero, wyznacza szukaną wartość czasu relaksacji [117].

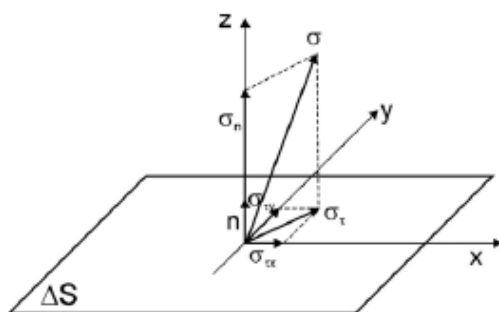
4.3. Mechaniczno – dynamiczne właściwości polimerów.

4.3.1. Naprężenie (σ).

Polimery pod działaniem sił zewnętrznych, mogą ulegać nie tylko przemieszczeniu, ale również odkształceniu. Pod pojęciem odkształcenia rozumie się chwilową lub trwałą zmianę kształtu lub (i) objętości polimeru jako całości albo jego dowolnych części. Stopień odkształcenia zależy od wielkości użytych sił zewnętrznych i właściwości mechanicznych polimeru, charakteryzowanych przez siły wewnętrzne badanego materiału (zależne od rodzaju meru w polimerze, stopnia polimeryzacji i usieciowania polimeru, obecnych dodatków oraz stabilizatorów w badanym materiale, itp.). Zarówno jedno jak i drugie siły przyjęto w teorii sprężystości odnosić do jednostki powierzchni na jaką działają i określać pojęciem naprężenia. Naprężenie σ można więc wyrazić przez siły ΔF działające na element powierzchni ΔS , jako:

$$\sigma = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\Delta F}{\Delta S} = \frac{dF}{dS}$$

W ogólnym przypadku wektor naprężenia może być zorientowany dowolnie względem wybranej powierzchni ΔS (rys. 19).



Rys. 19. Orientacja wektora naprężeń σ względem powierzchni ΔS w układzie współrzędnych kartezjańskich

Rozkłada się go wówczas na składową prostopadłą do powierzchni skierowaną wzdłuż wektora n (naprężenie normalne σ_n) i składową styczną (naprężenie ścinające σ_τ). Składowa normalna, w zależności od zwrotu wektora σ może być ciągnieniem (naprężenie dodatnie) lub ciśnieniem (naprężenie ujemne). Naprężenie ścinające σ_τ może być rozłożone na powierzchni ΔS ma kolejne dwie składowe σ_{tx} i σ_{ty} wzdłuż wzajemnie prostopadłych kierunków scharakteryzowanych wektorami wzdłuż osi x i y [118, 119].

4.3.2. Moduł Younga (E).

Moduł Younga (E) nazwany inaczej modułem odkształcalności liniowej albo modułem sprężystości podłużnej. Jest wielkością przedstawiającą zależność odkształcenia liniowego ε materiału od naprężenia σ jakie w nim wywołuje.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Jednostką modułu Younga jest paskal. Jest to wielkość określająca sprężystość materiału. Moduł Younga jest „hipotetycznym” naprężeniem, które wystąpiłoby przy dwukrotnym wydłużeniu próbki materiału, przy założeniu, że jej przekrój nie ulegnie zmianie.

W przypadku polimerów moduł Younga zależy nie tylko od rodzaju i wielkość meru ale również od sposobu ułożenia merów i poszczególnych łańcuchów polimerowych względem siebie. Przy lepkosprężystym zachowaniu się polimeru, gdy osiągnięta zostanie równowaga naprężenie σ i odkształcenie e będzie się zmieniać sinusoidalnie, przy czym odkształcenie będzie opóźnione w fazie w stosunku do naprężenia (rys. 20).

$$e = e_0 \sin \omega t$$
$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

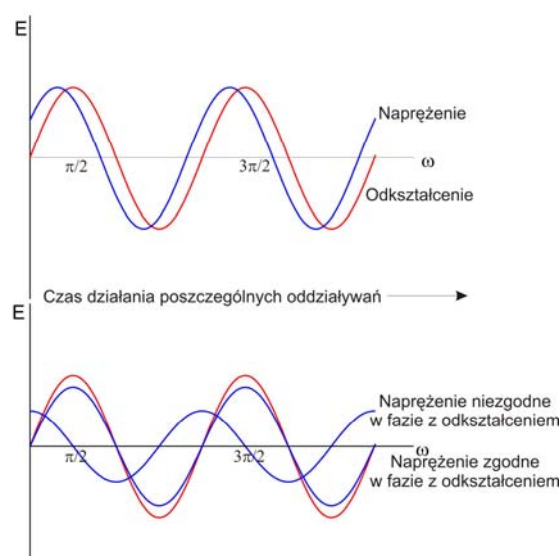
gdzie:

ω - częstość kątowna

δ - kąt przesunięcia fazowego

e - odkształcenie

σ - naprężenie



Rys. 20. Napężenie i odkształcenie zmieniające się sinusoidalnie przy ustalonym odkształceniu okresowym polimeru.

W takiej sytuacji w badanym układzie wystąpią dwie składowe modułu Younga, mianowicie składowa rzeczywista E' (w fazie z odkształceniem) oraz składowa urojona E'' (wyprzedzająca odkształcenie w fazie o $\pi/2$ radiana) [70, 118, 120, 121].

4.3.3. Moduł akumulacji (dynamiczny) (E').

Moduł akumulacji (dynamiczny lub zachowawczy) E' określamy jako iloraz napężenia zgodnego w fazie z odkształceniem o przebiegu sinusoidalnym i odkształcenia. Moduł akumulacji E' jest miarą energii zachowanej i oddawanej w każdym cyklu odkształcenia zmiennego sinusoidalnie. Dla długich czasów działania poszczególnych typów odkształceń, sposobów obciążenia w polimerach nieusieciowanych poprzecznie moduł akumulacji E' dąży do zera [$E'(\omega) \rightarrow 0$] wraz ze spadkiem częstości działania odkształceń i obciążenia, tak samo jak moduł akumulacji E' dąży do zera [$E'(t) \rightarrow 0$] przy wzroście czasu działania poszczególnych typów odkształceń, sposobów obciążenia. Makroskopowo oznacza to, że kąt fazowy między napężeniem a odkształceniem zbliża się do $\pi/2$, a energia zachowana przypadająca na jeden cykl, staje się pomijalnie mała w porównaniu do energii rozproszonej w postaci ciepła [118, 120, 121].

4.3.4. Moduł stratności (urojony) (E'').

Moduł stratności określamy jako naprężenie przesunięte w fazie o kąt 90^0 względem odkształcenia, podzielone przez to odkształcenie. Wartość modułu stratności jest składową urojoną modułu Younga i stanowi ona miarę energii rozproszonej na ciepło w czasie jednego cyklu odkształcenia zmiennego sinusoidalnie.

Kąt przesunięcia fazowego jest miarą przesunięcia odkształcenia w stosunku do naprężenia. Dla materiałów bardziej sprężystych wartość kąta jest mniejsza, co świadczy o mniejszej różnicy czasu pomiędzy generowanym naprężeniem a powstałym odkształceniem [118, 120, 121].

4.3.5. Moduł sztywności (G).

Moduł sztywności G nazywany jest również modułem (lub współczynnikiem) sprężystości postaciowej lub poprzecznej, a także współczynnikiem ścinania lub skręcania. Moduł ten, nazywamy również modułem Kirchhoffa. Jest on współczynnikiem zależności odkształcenia postaciowego materiału od naprężenia jakie w nim wywołuje. Jednostką modułu Kirchhoffa (sztywności) jest paskal. Jest to wielkość określająca sprężystość materiału.

$$G = \frac{\tau}{\gamma}$$

gdzie:

τ - naprężenia ścinające,

γ - kąt odkształcenia.

Moduł sztywności G materiałów izotropowych jest jednakowy we wszystkich kierunkach i bezpośrednio zależy od modułu Younga i współczynnika Poissona:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

gdzie:

ν - współczynnik Poissona,

E - moduł Younga.

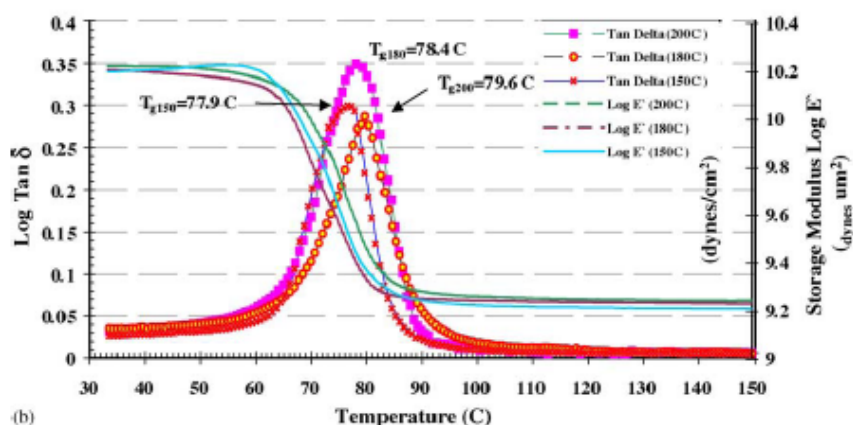
W przypadku materiałów anizotropowych moduł sztywności zależy od struktury i w przeciwieństwie do materiałów izotropowych jego wartość zmienia się ze zmianą kierunku [93, 118].

4.3.6. Tangens kąta stratności ($tg \delta$).

Tangens kąta stratności, określany również jako współczynnik strat mechanicznych $tg \delta$, jest miarą stosunku energii rozproszonej do energii nagromadzonej i jest wartością bezwymiarową. Związek $tg \delta$ ze składowymi modułu Younga ma postać [122]:

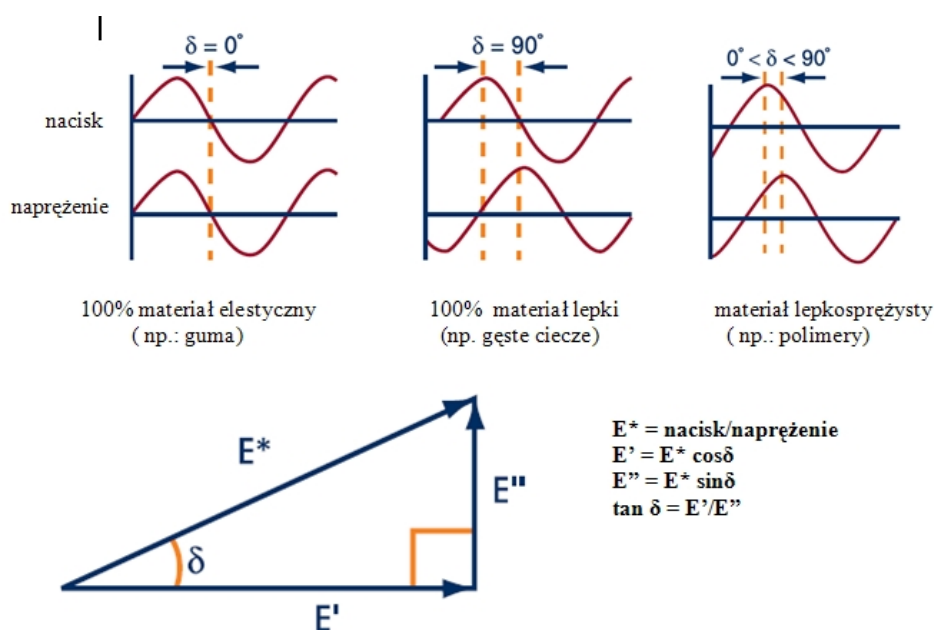
$$tg \delta = \frac{E''}{E'}$$

Tangens kąta stratności charakteryzuje rozproszenie energii mechanicznej przy harmonicznym odkształceniu (naprężeniu) materiałów liniowo lepkosprężystych. Dla polimerów nieusieciowanych $tg \delta$ osiąga bardzo wysokie wartości przy niskich częstościach pomiarowych i może być odwrotnie proporcjonalny do częstości pomiaru. W obszarze przemian fazowych wartości tangensa kąta stratności dla polimerów bezpostaciowych nieusieciowanych jak i usieciowanych są bliskie 1. Wartość tangensa kąta stratności polimerów szklanych lub krystalicznych w całym zakresie szklanym i krystalicznym jest bliska 0,1. Dla polimerów usieciowanych ale bardzo miękkich (gumy, kauczuki, lateksy, poliizobutylen, poliizopren) wartości $tg \delta$ przy niskich częstościach pomiarowych są bardzo niskie i wynoszą około 0,01.



Rys. 21. Przykładowe widmo DMTA (literaturowe) żywicy poliestrowej. Zależność modułu akumulacji E' i tangensa kąta stratności $tg \delta$ od temperatury. Maksima pików na widmie pokazują przejście próbki w stan szklany [95].

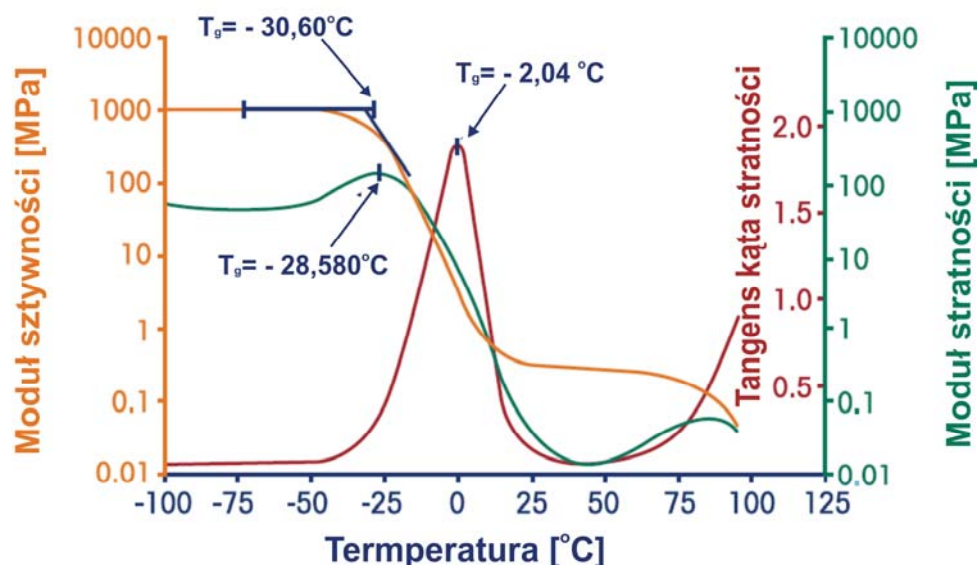
Tangens kąta stratności określa również pewne makroskopowe właściwości fizyczne, jak tłumienie drgań swobodnych, zanikanie rozchodzących się fal w badanym materiale, szerokość pasm częstości rezonansowych [95, 118, 123, 124].



Rys. 22. Graficzne przedstawienie tangensa kąta stratności ($\tan \delta$).

4.3.7. Temperatura zeszklenia w pomiarach DMTA

Wspólną i charakterystyczną miarą przejścia w stan szklisty w polimerach jest temperatura zeszklenia T_g . Technika DMTA pozwala wyznaczyć temperaturę zeszklenia. Wartość T_g wyznacza się dla pomiaru przy częstotliwości 1 Hz dla maksimum piku tangensa kąta stratności lub dla czoła piku modułu sztywności E' oraz dla maksimum piku modułu stratności E'' . Wyznaczanie wartości T_g w zależności od rodzaju krzywej przedstawiono na rys. 23.



Rys. 23. Sposób wyznaczania wartości T_g w zależności od krzywej pomiarowej otrzymanej w analizie DMTA [125, 126]

4.4. Funkcja Havriliaka – Negami (HN).

Do opisu danych badań relaksacyjnych stosuje się funkcję Havriliaka-Negami (HN) [127]:

$$\Phi_{HN}(\omega) = \frac{1}{\left[1 + (i\omega\tau_H)^\alpha\right]^\gamma}$$

gdzie:

α, γ – parametry wyznaczone z dopasowania do powierzchni pików E'' lub ε'' ,
 τ_H – czas relaksacji,
 ω – częstotliwość pomiaru,
 i – intensywność pików E'' lub ε'' .

Występujące w tej funkcji wykładniki α i γ są parametrami wyznaczanymi z dopasowania do pików strat dielektrycznych ε'' (w przypadku badań dielektrycznych) lub pików modułu stratności E'' (w przypadku badań mechanicznych) i opisują odpowiednio symetryczne i antysymetryczne poszerzenie tych pików.

Procesy relaksacyjne w materiałach polimerowych charakteryzują się niskoczęstotliwościową i wysokoczęstotliwościową częścią linii absorpcyjnej. Niskoczęstotliwościowa część jest opisywana przez wykładnik α , podczas gdy część wysokoczęstotliwościowa przez iloczyn $\alpha\gamma$. Wartość czasu relaksacji τ_H występującego w równaniu **HN**, zależy od rozkładu parametrów kształtu krzywej (opisywanego przez α i γ) [128].

Czas relaksacji τ_H jest jednak ściśle związany z czasem relaksacji τ_{max} , który wyznacza się przez określenie częstotliwości położenia maksimum piku strat dielektrycznych (f_{max}) i zwykle wyraża się go z następującej zależności:

$$\tau_{max} = \frac{1}{2\pi f_{max}}$$

Równanie Havrila-Negami jest szeroko stosowane do opisu wyników pomiarowych, zarówno dla niskomolekularnych związków, jak i polimerów. Wynika to zapewne z dobrej zgodności funkcji z danymi pomiarowymi. Dlatego łatwo otrzymać dokładne wartości τ_{max} [127, 129].

4.5. Energia aktywacji – równanie Arrhenius’a.

Energia aktywacji E_a (ΔH_a) jest wielkością bariery energetycznej (w skali mikroskopowej - bariera potencjału), którą musi pokonać układ reagujących indywiduów chemicznych, aby doszło do reakcji chemicznej. Energię aktywacji reakcji chemicznej lub procesu fizycznego można wyznaczyć na podstawie równania Arrheniusa. Zaletą równania jest zależność liniowa między $\ln k$ i $1/T$. Równanie Arrheniusa w postaci logarytmicznej przedstawia linię prostą:

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{R} \right) \cdot \left(\frac{1}{T} \right)$$

gdzie:

k – stała szybkości reakcji

E_a – energia aktywacji reakcji lub procesu [kJ/mol]

T – temperatura pomiaru [K]

R – stała gazowa

Znając doświadczalne wartości stałych szybkości reakcji w kilku temperaturach, można łatwo wyznaczyć zarówno stałą A , jak i energię aktywacji tej reakcji [130].

W przypadku badania materiałów polimerowych nie mówimy o typowych reakcjach chemicznych lecz o procesach fizycznych i mechanicznych zachodzących w polimerze, takich jak: procesy zeszklenia, procesy krystalizacji, amorfizacji, mięknienie oraz procesy relaksacyjne. Możliwości przebiegu poszczególnych procesów związane są z

odpowiednią dla nich temperaturą. W takiej sytuacji użycie klasycznego modelu Debye'a prowadzi do zależności Arrheniusowskiej, dla procesów aktywowanych termicznie.

Zależność ta jest spełniona w całym zakresie temperatur dla procesów niskotemperaturowych. Wartość energii aktywacji E_a dla przemian fizycznych wyznaczamy przez dopasowanie prostej do uzyskanych krzywych pomiarowych.

Zależność linowych dopasowań i jej nachylenie opisujemy równaniem [130-132]:

$$\log f_{\max} = \frac{A - E_a}{2,303RT_{\max}}$$

gdzie:

f_{\max} - częstotliwość pomiaru

A - stała dla danego procesu, zwana też czynnikiem przedwykładniczym

E_a - energia aktywacji [kJ/mol]

R - (uniwersalna) stała gazowa

T_{\max} - maksymalna temperatura pomiaru [K]

4.6. Funkcja Vogela-Fulchera-Tammana.

Zależność temperaturowa procesu α -relaksacji, jak już wspomniano wcześniej, wykazuje odstępstwa od liniowości. Uniemożliwia to wyznaczenie energii aktywacji z równania Arrheniusa. Prosta modyfikacją równania Arrheniusa jest równanie Vogela-Fulchera (VF). Równanie VF pozwala na uzyskanie zależności liniowej z danych eksperymentalnych i wyznaczenie energii aktywacji. Równanie VF ma postać [133-135]:

$$\tau = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{E_a}{k(T - T_0)}\right)$$

gdzie:

k - stała szybkości reakcji

E_a - energia aktywacji [kJ/mol]

T - temperatura pomiaru [K]

T_0 - temperatura idealnego przejścia do fazy szkła ($\geq T_g$) [K],

τ - czas relaksacji [s],

τ_{∞} - stała czasowa dla oligomerów (10^{-13} [s]),

Jeżeli z danych eksperymentalnych, stosując równanie VF uzyskamy nieliniową zależność dla procesu α -relaksacji, to dane eksperymentalne możemy zastosować do

równonia Vogela-Fulchera-Tammanna (VFT). Pozwala to określić czy dany materiał szklisty zaliczamy do elastycznych czy do kruchych.

Równanie Vogela-Fulchera-Tammanna ma postać [133, 134]:

$$\tau = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{D_T \cdot T_0}{T - T_0}\right)$$

gdzie:

τ - czas relaksacji [s],

τ_{∞} - stała czasowa dla oligomerów (10^{-13} [s]),

T - temperatura pomiaru [K],

T_0 - temperatura idealnego przejścia do fazy szkła ($\geq T_g$) [K],

D_T - bezwymiarowy parametr będący liczbową miarą elastyczności lub kruchości materiałów szklistych. Przyjmuje się, że małym wartościom tego parametru ($D_T \leq 10$) odpowiadają materiały kruche.

Wartość parametru D_T wyznaczamy z zależności:

$$D_T = T_0 + [(\ln \tau - \ln \tau_{\infty}) \cdot (T - T_0)]$$

gdzie:

τ - czas relaksacji [s],

τ_{∞} - stała czasowa dla oligomerów (10^{-13} [s]),

T - temperatura pomiaru [K],

T_0 - temperatura idealnego przejścia do fazy szkła ($\geq T_g$) [K],

III. CEL PRACY

Celem niniejszej pracy była synteza modelowych estrów i oligoestrów o niskim ciężarze cząsteczkowym i budowie podobnej do budowy fragmentów makrocząsteczek poliestrów nienasyconych liniowych, rozgałęzionych, hiperrozgałęzionych i dendrycznych oraz charakterystyka wybranych ich właściwości fizykochemicznych przez przeprowadzenie systematycznych badań ich właściwości relaksacyjnych metodami spektroskopii dielektrycznej oraz DMTA. Przeprowadzenie badań relaksacyjnych powinno pozwolić na określenie rodzaju obserwowanych procesów i przypisanie ich konkretnym fragmentom cząsteczek oraz wyznaczenie energii aktywacji tych procesów.

Realizacja wymienionego celu obejmowała wykonanie następujących zadań:

- synteza modelowych estrów i oligoestrów,
- opracowanie metody oczyszczania i oczyszczenie otrzymanych produktów,
- określenie stopnia czystości związków modelowych metodami: spektroskopii IR, NMR, analizy elementarnej,
- wyznaczenie ciężaru cząsteczkowego oczyszczonych produktów metodą kriometryczną,
- określenie właściwości relaksacyjnych:
 - metodą spektroskopii dielektrycznej;
 - metodą dynamiczno- mechanicznej analizy termicznej - DMTA,
- wyznaczenie charakterystycznych czasów relaksacji,
- wyznaczenie energii aktywacji procesów relaksacyjnych.

IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Odczynniki.

Odczynniki chemiczne zastosowane do syntezy estrów oraz oligoestrów, ich oczyszczania oraz analizy przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Odczynniki chemiczne zastosowane do syntezy, oczyszczania i analizy związków modelowych.

Nazwa odczynnika	Czystość	Firma
Bezwodnik ftalowy	cz.d.a.	Veb Jenapharm Laborchemie - Niemcy
Bezwodnik maleinowy	cz.d.a.	Koch Light Laboratories Ltd - Anglia
Bezwodnik piromelitowy	cz.d.a.	MERCK- Niemcy
Glikol etylowy	cz.d.a.	POCh – Gliwice
Glikol 1,5-pentylowy	cz.d.a.	Loba Chemie Fischamed - Austria
Glikol 1,2-propylowy	cz.d.a.	Loba Chemie Fischamed - Austria
Ksylen	cz.d.a.	POCh – Gliwice
Aceton	cz.d.a.	POCh – Gliwice
Woda	sp.cz.	POCh – Gliwice
Styren	cz.	POCh – Gliwice
Benzen	cz.d.a.	POCh – Gliwice
Toluen	cz.d.a.	POCh – Gliwice
DMF	cz.d.a.	POCh – Gliwice
Octan etylu	cz.d.a.	POCh – Gliwice
Chloroform	cz.d.a.	POCh – Gliwice
Matanol	cz.d.a.	POCh – Gliwice
Etanol	cz.d.a.	POCh – Gliwice
Czterochlorek węgla	cz.d.a.	POCh – Gliwice
1,1,2,2-terabromoetan	cz.d.a.	FLUKA
Kwas 2,2'-dihydroksypropionowy	cz.	MERCK- Niemcy
Tri(metylo)propan	cz.	MERCK- Niemcy
Kwas linolowy	cz.d.a.	FLUKA
Chloroform-d ₁	for NMR spectroscopy	Instytut Badań Jądrowych Świerk
Aceton-d ₆	for NMR spectroscopy	Instytut Badań Jądrowych Świerk
Pirydyna	cz.	MERCK- Niemcy
Bezwodnik octowy	cz.d.a.	POCh – Gliwice
Wodorotlenek sodu	cz.d.a.	POCh – Gliwice
Wodorotlenek potasu	cz.d.a.	POCh – Gliwice
Inicjator Luperox K-1 (wodoronadtlenek etylometyloketonu)	-	ZAKŁADY CHEMICZNE ORGANIKA-SARZYNA S.A.
Octa – Soligen VP 9606 – Zr 6 (sykatywa cyrkonowa)	-	BORCHERS GmbH - Niemcy

2. Materiał doświadczalny.

2.1. Synteza modelowych estrów i oligoestrów.

Do syntezy estrów i oligoestrów zastosowano bezwodniki kwasów ftalowego, maleinowego i piromelitowego oraz glikole etylowy, 1,2-propylowy, 1,5-pentylowy [16, 27] jak również hydroksykwas 2,2'-dihydroksypropionowy i tri(metylo)propan [31, 45, 60, 136-142].

2.1.1. Synteza estrów.

Syntezy estrów o budowie liniowej prowadzono w następujący sposób:

- Syntezy estrów typu *glikol-kwas-glikol* (GEBF, 5MBF, G12PBF)

W kolbie o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w nasadkę azeotropową i chłodnicę zwrotną, umieszczano 1,36 mola odpowiedniego glikolu (glikol etylowy, glikol 1,5-pentylowy, 1,2-propylowy) i 0,34 mola bezwodnika kwasu ftalowego i rozpuszczano je w 50 cm³ ksyleny. Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika do momentu oddestylowania 0,34 mola wody i uzyskania liczby kwasowej produktu 8-9 mg KOH/g. Czas poszczególnych syntezy estrów był różny (Tabela 7). Z mieszaniny reakcyjnej ksylen oddestylowano pod próżnią na wyparce rotacyjnej. Produkty poddano procesom oczyszczania.

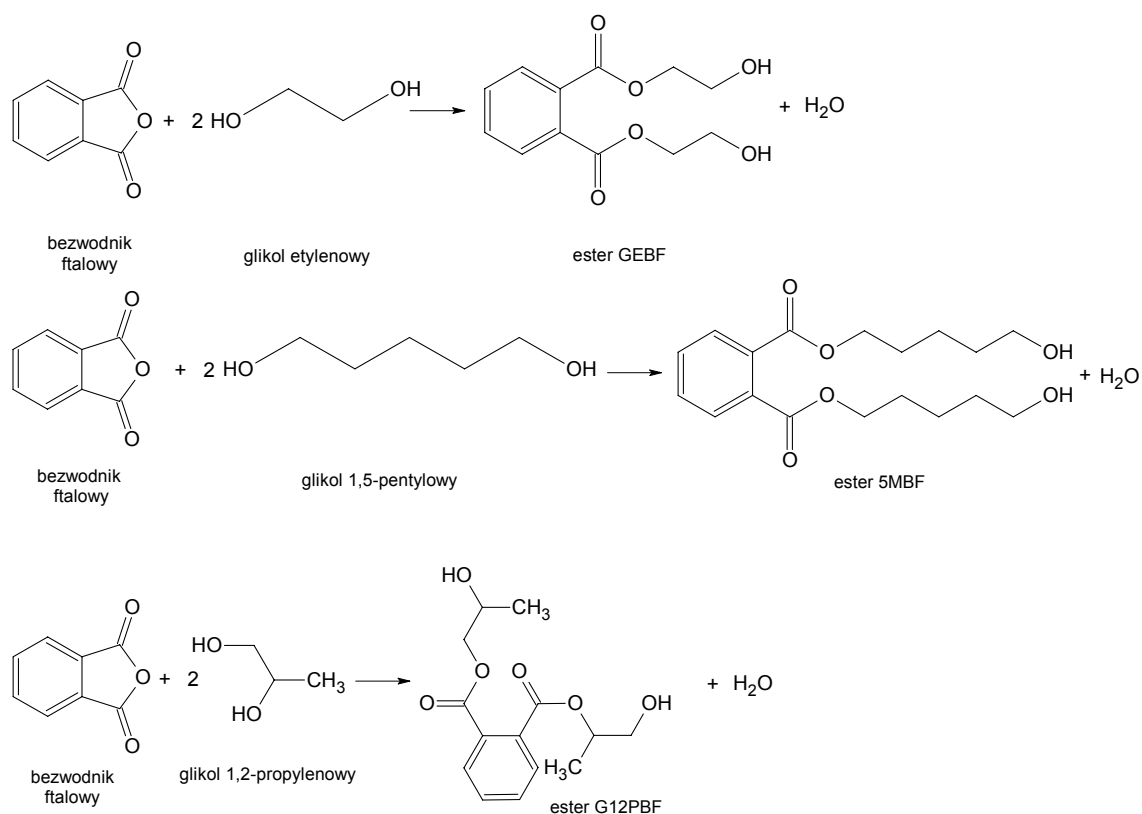
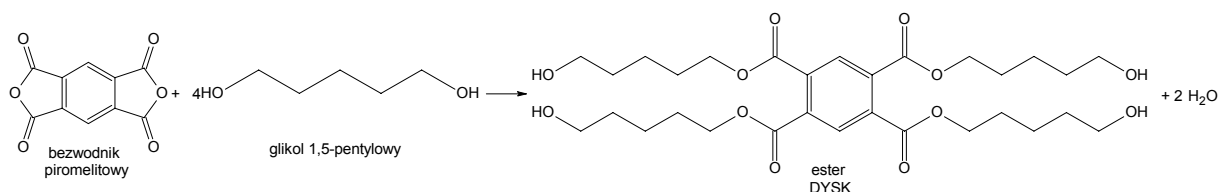


Tabela 7. Czas reakcji, wartości LK w momencie zakończenia reakcji oraz ilość wydzielonej wody dla procesów syntezy oligoestrów.

Wzór syntezowanego oligoestru	Pełna nazwa „Nazwa skrócona”	Stan skupienia	Czas reakcji [h]	LK po reakcji [mg KOH/g]	Ilość wydzielonej wody [mol] teor./prakt.
	Ftalan bis(2-hydroksyetylu) „GEBF”	ciecz	7	8	0,34 / 0,35
	Ftalan bis(5-hydroksypentylu) „5MBF”	ciecz	9	8	0,34 / 0,36
	Ftalan bis(2-hydroksypopylu) „G12PBF”	ciecz	9	8	0,34 / 0,35
	Monolinoltri(metylo)propan „TL32”	oleista ciecz	9	5	0,25 / 0,255
	Piromelitan tetrakis(5-hydroksypentylu) „Dysk”	oleista ciecz	14	9	0,48 / 0,50
	Kwas 2-({2-[(2-karbosybenzoilo)oksy]etoksy}karbonylo)benzoesowy „BFGEBF”	bezpociowe ciało stałe (temp. pływnięcia 45 ⁰ C)	10	325	brak / ślad
	Oligomer hiperrozgałżony na bazie Bis-MPA i TMP modyfikowany kwasem linolowym „HPTL32”	oleista ciecz	30	10	0,30/0,32
	α-hydroksy-penta(2-hydroksypopyloftalan)-ω-karboksylowy „GPBF5”	bardzo gęsta ciecz	16	70	0,115 / 0,120
	α-hydroksy-di(etylomaleinoetyloftalo-etylomaleinoetylomaleinian)-ω-karboksylowy „ZW”	bezpociowe ciało stałe (temp. pływnięcia 40 ⁰ C)	22	50	Ilości wydzielającej się wody nie wyznaczono z powodu uszkodzenia nasadki azeotropowej w trakcie syntezy

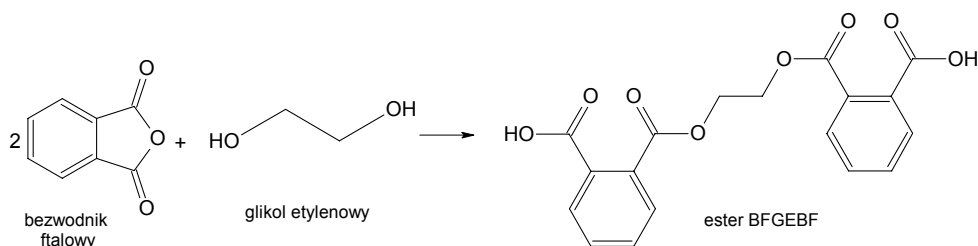
- **Synteza estru typu *glikol-kwas-glikol* (DYSK)**

W kolbie o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w nasadkę azeotropową i chłodnicę zwrotną, umieszczano 0,24 mola bezwodnika kwasu piromelitowego oraz 1,2 mola glikolu 1,5-pentylowego i rozpuszczano je w 50 cm³ ksylenu. Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika do momentu oddestylowania 0,48 mola wody i uzyskania liczby kwasowej produktu poniżej 9 mg KOH/g. Reakcję prowadzono 14 h (Tabela 7). Z mieszaniny reakcyjnej ksylen oddestylowano pod próżnią na wyparce rotacyjnej. Produkt poddano procesom oczyszczania.



- **Synteza estru typu *kwas dikarboksylowy-glikol-kwas dikarboksylowy* (BFGEBF)**

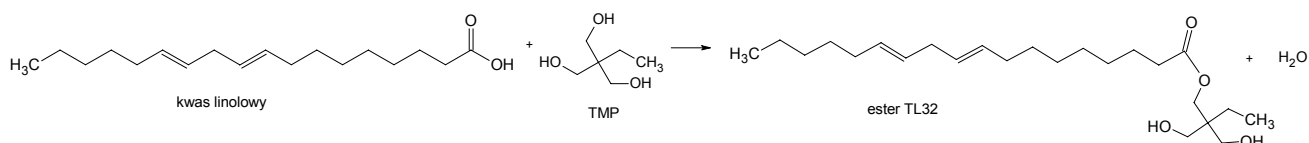
W kolbie o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w nasadkę azeotropową i chłodnicę zwrotną, umieszczano 0,34 mola glikolu etylowego oraz 0,68 mola bezwodnika kwasu ftalowego i rozpuszczano w 50 cm³ ksylenu. Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika do momentu uzyskania liczby kwasowej produktu 325 mg KOH/g. Reakcję prowadzono 10 h (Tabela 7). Z mieszaniny reakcyjnej ksylen oddestylowano pod próżnią na wyparce rotacyjnej. Produkt poddano procesom oczyszczania.



Przeprowadzanie syntez estru *kwas dikarboksylowy-glikol-kwas dikarboksylowy* dla innych udziałów molowych substratów lub innych glikoli prowadziło do powstania produktów, których nie udało się oczyścić w takim stopniu aby jednoznacznie można było określić ich budowę.

- **Synteza estru typu kwas tłuszczowy-triol (TL32)**

W kolbie o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w nasadkę azeotropową i chłodnicę zwrotną, umieszczano 0,25 mola tri(metylo)propanu (TMP) i 0,25 mola kwasu linolowego i rozpuszczano je w 50 cm³ ksyłenu. Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika do momentu wydzielania się 0,25 mol wody. Reakcję prowadzono 9 h (Tabela 7). Z mieszaniny reakcyjnej ksylen oddestylowano pod próżnią na wyparce rotacyjnej. Produkt poddano procesom oczyszczania.

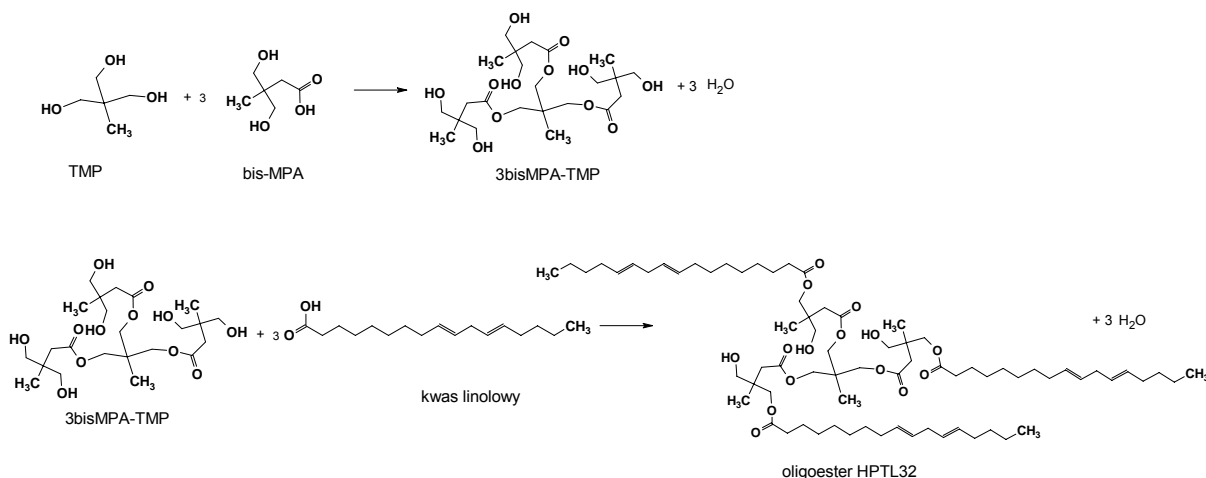


Syntezę oligoestru o założonej budowie hiperrozgałęzionej prowadzono w następujący sposób:

- **Synteza oligoestru HPTL32**

W kolbie o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w nasadkę azeotropową i chłodnicę zwrotną, umieszczano 0,15 mola kwasu 2,2'-dihydroksypropionowego (bis-MPA) oraz 0,05 mola tri(metylo)propanu (TMP) i rozpuszczano je w 50 cm³ ksyłenu. Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika do momentu wydzielania się 0,16 mola wody. Reakcję prowadzono 17 h (Tabela 7).

Otrzymany produkt wydzielano z mieszaniny reakcyjnej przez oddestylowanie ksyłenu. Produkt przejściowy 3bisMPA-TMP estryfikowano 0,15 mola kwasu linolowego, estryfikacja przebiegała bezpośrednio w kwasie linolowym. Reakcję prowadzono 13 h. W czasie reakcji wydzielilo się 0,16 mola wody. Produkt poddano procesom oczyszczania.



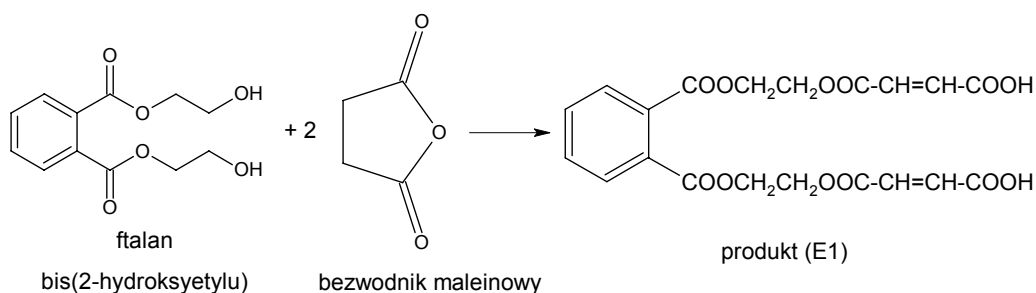
2.1.2. Synteza oligoestrów liniowych.

Estry o budowie glikol-kwas-glikol (ester GEBF) zastosowano do syntezy:

Oligoestru o hipotetycznej budowie α -hydroksy-di(etylomaleinoetyloftaloetylomaleinoetylomaleinian)- ω -karboksylowy – ZW. Syntezę prowadzono trójetapowo.

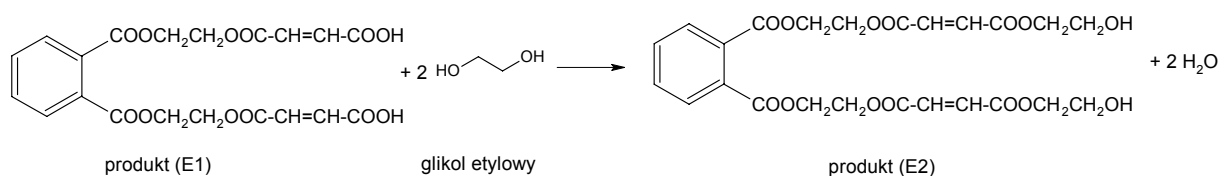
Etap-1.

W kolbie o pojemności 250 cm³ zaopatrzonej w nasadkę azeotropową i chłodnicę zwrotną, umieszczano 0,14 mola ftalanu bis(2-hydroksyetylu) (GEBF) i 0,28 mol bezwodnika maleinowego i rozpuszczano je w 50 cm³ ksylenu. Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 6 h. Z mieszaniny reakcyjnej ksylen oddestylowano pod próżnią na wyparce rotacyjnej. Otrzymany produkt (E-1) zastosowano bez oczyszczania do drugiego etapu syntezy oligoestru liniowego.



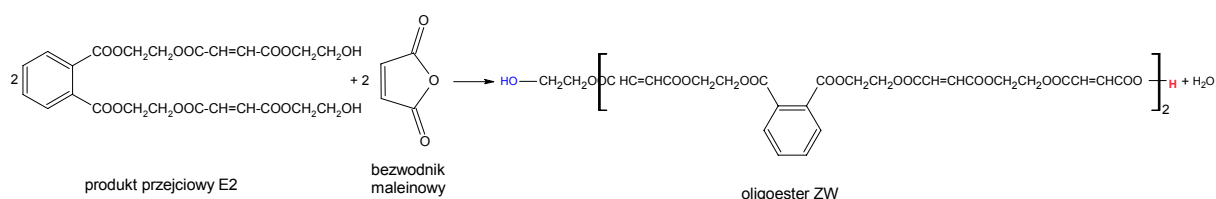
Etap-2.

W kolbie o pojemności 250 cm³ zaopatrzonej w nasadkę azeotropową i chłodnicę zwrotną, umieszczano 0,13 mola E-1 i 0,26 mola glikolu etylenowego i rozpuszczano je w 50 cm³ ksylenu. Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika do momentu oddestylowania 0,26 mola wody i uzyskania liczby kwasowej produktu poniżej 15 mg KOH/g. Reakcję prowadzono 6 h. Z mieszaniny reakcyjnej ksylen oddestylowano pod próżnią na wyparce rotacyjnej. Produkt poddano procesom oczyszczania i zastosowano do przeprowadzenia trzeciego etapu syntezy oligoestru liniowego.



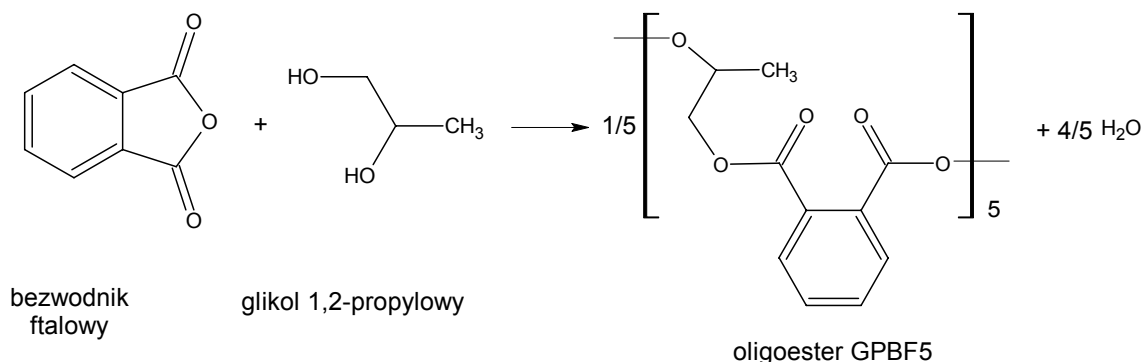
Etap-3 „oligoester ZW”

W kolbie o pojemności 250 cm³ zaopatrzonej w nasadkę azeotropową i chłodnicę zwrotną, umieszczano 0,13 mola E-2 i 0,13 mola bezwodnika maleinowego i rozpuszczano je w 50 cm³ ksylenu. Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 11 godzin. Syntezę zakończono przy liczbie kwasowej pobranego produktu 55 mg KOH/g. Ksylen oddestylowano pod próżnią na wyparce rotacyjnej. Produkt poddano procesom oczyszczania.



Z bezwodnika ftalowego i glikolu 1,2-propylowego przeprowadzono syntezę liniowego oligoestru o hipotetycznej budowie: **α-hidroksy-penta(2-hidroksypropyloftalan)-ω-karboksylowy - GPBF5**:

W kolbie o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w nasadkę azeotropową i chłodnicę zwrotną, umieszczano 0,135 mola glikolu 1,2-propylowego oraz 0,135 mola bezwodnika kwasu ftalowego i rozpuszczano je w 50 cm³ ksylenu. Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika do momentu oddestylowania 0,115 mola wody i uzyskania liczby kwasowej pobranego produktu 70 mg KOH/g. Reakcję prowadzono przez 16 h. Z mieszaniny reakcyjnej ksylen oddestylowano pod próżnią na wyparce rotacyjnej. Produkt poddano procesom oczyszczania.



2.1.3. Sieciowanie (utwardzanie) NŻP.

Do sieciowania NŻP najczęściej stosuje się styren w ilości od 30 % do 40 % wagowych. [30, 63, 143, 144]. Otrzymany oligoester liniowy ZW poddano utwardzeniu stosując mieszaninę o następującym składzie:

- masa oligoestru ZW - 5 g
- masa styrenu - 1,5 g
- inicjator Luperox K-1 - 0,01 g

Utwardzanie prowadzono w temperaturze 318 K. Ustalono, że czas żelowania układu wynosił około 30 min. Proces sieciowania prowadzono przez 30 godz. w temperaturze 298 K. Długość czasu sieciowania została ustalona na podstawie wyników badań zmian wartości twardości próbki (metoda wgniatania kulki). Uznano, że proces sieciowania został zakończony kiedy uzyskano stałą wartość twardości próbki równą 234 MPa [145, 146]. Pomiar twardości wykonano po upływie 15 h a pomiary twardości prowadzono co godzinę do momentu uzyskania żądanej twardości. Taka wartość twardości była wystarczająca do przygotowania odpowiedniej kształtki oligomeru do badań procesów relaksacyjnych metodą DMTA.

Twardość oznaczono metodą wgniatania kulki a jej wartość wyznaczono z zależności:

$$HK = \frac{10P}{\pi Dh} \quad [\text{MPa}]$$

gdzie:

P – obciążenie kulki [kg]

D – średnica kulki [mm]

h – zagłębienie kulki [mm]

2.2. Proces oczyszczania syntezowanych związków.

Ze względu na brak literaturowego opisu metod oczyszczania estrów i oligoestrów, opracowano sposób postępowania przy oczyszczaniu otrzymanych oligoestrów. Nie powiodły się próby oczyszczania estrów i oligoestrów na kolumnie chromatograficznej oraz ich oczyszczanie innymi metodami podziałowymi takimi jak chromatografia cienkowarstwowa oraz oczyszczanie na wymienniczkach jonowych.

Opracowany proces oczyszczania otrzymanych związków modelowych (GEBF, 5MBF, G12PBF, DYSK, TL32, HPTL32) przebiegał zgodnie z następującym schematem:

1. Wytrząsanie próbki (20 g) z wodą destylowaną (100 cm^3) [ester z wodą tworzą emulsję]
Rozdzielenie emulsji na dwie fazy przez wirowanie ($< 4000\text{ obr/min}$ przez 10 min – niższe wartości obrotów i krótszy czas nie powodował rozdzielenia się emulsji) – dekantacja fazy wodnej zawierającej resztkowy glikol i kwas.
2. Ponowne wytrząsanie estru z wodą destylowaną (100 cm^3) w celu usunięcia całkowitego, nadmiarowego kwasu nie wypłukanego w pierwszym etapie (etap powtarzany do momentu uzyskania LK produktu poniżej 4 mg KOH/g).
3. Ponowne wirowanie (warunki j.w.)– dekantacja fazy wodnej.
4. Przeniesienie estru w naczyniu o dużej powierzchni parowania do eksykatora próżniowego i suszenie preparatu pod zmniejszonym ciśnieniem nad bezwodnym chlorkiem wapnia do momentu aż próba z bezwodnym chlorkiem kobaltu była negatywna – brak odbarwienia (około 8 – 10 dni).

Dla syntezowanych oligoestrów BFGEBF, GPBF5 i ZW ze względu na stan skupienia proces oczyszczania przebiegał zgodnie z następującym schematem:

1. Rozpuszczenie preparatu w odwodnionym acetonie (cz.d.a.) i dodanie węgla aktywnego. Następnie ogrzewanie przez 30 min w temp. $40 - 50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Przesączeniu przez sączonek typu 3H a następnie przez sączonek porowaty wykonany z poli(tetrafluoroetyleny) (PTFE) o porowatości $0,5 - 0,6\text{ }\mu\text{m}$ i odparowaniu pod próżnią acetonu.
2. Przeniesienie estru do eksykatora próżniowego, dodanie około 5 % masowych krzemianowych sit molekularnych typu 4G i suszenie preparatu nad bezwodnym chlorkiem wapnia (czas: około 5 – 7 dni).

Opracowane sposoby oczyszczania pozwoliły na usunięcie nieprzereagowanych substratów i rozpuszczalnika z produktów jak również pozwoliły na całkowite usunięcie z produktu wody, która przeszkadza w badaniach dielektrycznych podnosząc znacznie przewodnictwo próbki. Podczas oczyszczania nastąpił znaczny ubytek masy produktu wynoszący około 22-31 % masy początkowej. Wartości ubytku masy podczas procesu oczyszczania przedstawiono w Tabeli 8.

Tabela 8. Wartości ubytku masy produktu w trakcie oczyszczania oraz wydajność syntez po procesie oczyszczania surowych produktów.

Nazwa próbki	Masa [g]		Ubytek masy w trakcie oczyszczania [g]/[%]	Masa [g]		Wydajność [%]
	po syntezie i oddestylowaniu rozpuszczalnika	po procesie oczyszczania		teoretyczna	praktyczna	
GEBF	81,5	56,3	25,2/31	86,4	56,3	65,2
5MBF	110,0	83,1	26,9/24	115,0	83,1	72,3
G12PBF	80,5	58,5	22,0/27	84,9	58,5	68,9
TL32	95,0	70,4	24,6/26	99,3	70,4	70,9
DYSK	137,6	92,8	44,8/33	143,5	92,8	64,7
HP TL32	182,7	139,0	43,7/24	188,4	139,0	73,8
GPBF5	125,9	94,8	31,1/25	130,8	94,8	72,5
BFGEBF	116,5	90,4	26,1/22	121,7	90,4	74,3
ZW	148,0	110,8	37,2/25	159,4	110,8	69,5

Wydajność reakcji syntezy wyznaczono z zależności 26.

$$W = \frac{Mp}{Mt} \times 100 \quad [\%] \quad (26)$$

gdzie:

Mp – masa praktyczna otrzymanego produktu syntezy

Mt – masa teoretyczna

Jako masę praktyczną (Mp) brano pod uwagę masę końcową substancji otrzymanej na drodze syntezy i po procesie oczyszczania. Wartości końcowe wydajności reakcji po procesie oczyszczania przedstawiono w Tabeli 8.

2. 3. Badanie rozpuszczalności.

Wykonano próby rozpuszczania otrzymanych produktów w zestawie wybranych rozpuszczalników. Niewielką ilość produktu umieszczano w probówce, dodano około 4 cm³ rozpuszczalnika i obserwowano zachowanie się próbki. Następnie probówkę ogrzewano do temperatury wrzenia rozpuszczalnika i obserwowano zachowanie się próbki na gorąco. Badania rozpuszczalności miały na celu określenie rodzaju rozpuszczalnika stosowanego do analizy NMR, procesu oczyszczania syntezowanych związków i sprawdzenia, czy na zimno lub gorąco nie hydrolizuje w wodzie (Tabela 9).

Tabela 9. Badanie rozpuszczalności.

Nazwa próbki	Chloroform, C ₂ H ₂ Br ₄ lub CCl ₄ ^{a)}		metanol, etanol lub dioksan ^{a)}		aceton		octan etylu		benzen, toluen lub ksylen ^{a)}		woda	
	z	g	z	g	z	g	z	g	z	g	z	g
GEBF	+	++	+	++	+	++	+	++	-	+	-	H
5MBF	+	++	+	++	++	++	+	++	-	+	-	H
G12PBF	+	++	+	++	+	++	+	++	-	+	-	H
TL32	+	++	+	++	+	++	+	++	-	++	-	-
DYSK	+	++	+	++	+	++	+	++	-	+	-	+
HPTL32	+	++	+	++	+	++	+	++	-	++	-	-
GPBF5	+	++	-	+	+	++	+	++	-	+	-	-
BFGEBF	+	++	-	+	+	++	+	++	-	+	-	-
ZW	+	++	-	+	+	++	+	++	-	+	-	-
ZW30	-	-	-	-	+	++	-	+	-	-	-	-

a) – rozpuszczalność wyznaczona w poszczególnych rozpuszczalnikach

z – rozpuszczanie w temperaturze pokojowej

g – rozpuszczanie w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika

Rozpuszczalność:

++ – bardzo dobra (rozpuszczanie następuje natychmiast po dodaniu rozpuszczalnika),

+ – dobra (rozpuszczanie następuje po kilkuminutowym wytrząsaniu próbki z rozpuszczalnikiem),

H – hydrolizuje, (związek rozpada się na odpowiedni glikol rozpuszczalny w wodzie i kwas wypadający w postaci białego osadu),

- – nierozpuszczalny,

2.4. Oznaczanie liczby kwasowej i hydroksylowej syntezowanych oligoestrów.

Liczba kwasowa określa liczbę miligramów wodorotlenku potasu, zużytego na zobojętnienie grup karboksylowych zawartych w 1 g poliestru.

Przebieg polikondensacji poliestrów kontroluje się na podstawie pomiarów liczby kwasowej. Wartość liczby kwasowej jest miarą stopnia przereagowania surowców. Zmiany liczby kwasowej są proporcjonalne do szybkości syntezy poliestrów.

Liczbę kwasową oznaczano w trakcie syntezy. Pobierano 1 cm³ mieszaniny reakcyjnej i po odparowaniu ksylenu, próbkę ważono i rozpuszczano w 10 cm³ dioksanu i miareczkowano 0,1 mol/dm³ roztworem wodorotlenku potasu w obecności fenoloftaleiny [147-149].

Liczbę kwasową (LK) w [mg KOH/g] obliczono ze wzoru:

$$LK = 56,1 * \frac{V * n}{m}$$

gdzie:

V – objętość 0,1M r-ro wodorotlenku potasu, zużytego do miareczkowania poliestru [mL],

n – molowość roztworu wodorotlenku potasu,

m – odważka poliestru [g],

56,1 – masa molowa KOH [147].

Wartość teoretyczną liczby kwasowej dla oligoestrów zawierających końcowe grupy karboksylowe (GPBF5, BFGEBF, ZW) obliczono ze wzoru:

$$LK = \frac{k * 56100}{M}$$

gdzie:

M – teoretyczny ciężar cząsteczkowy poliestru [g /mol]

k – liczba grup kwasowych w cząsteczce [148].

Liczbę hydroksylową i kwasową produktów po procesie oczyszczania przedstawiono w Tabeli 10.

Tabela 10. Liczba hydroksylowa i kwasowa produktów po procesie oczyszczania.

Nazwa próbki	Liczba hydroksylowa [%]		Liczba kwasowa [mgKOH/g]	
	teoretyczna	praktyczna	teoretyczna	praktyczna
GEBF	13,4	13,8	0	4
5MBF	10,1	10,5	0	4
G12PBF	13,6	14	0	4
TL32	8,6	9	0	3
DYSK	11,4	11,8	0	4
HP TL32	4,1	4	0	8
GPBF5	1,8	2	58	60
BFGEBF	0	0,1	313	318
ZW	1,4	1,6	46	43

Do oznaczanie liczby hydroksylowej w poliestrach wykorzystuje się reakcję acetylowania w roztworze pirydyny. W procesie acetylowania bezwodnikiem octowym w obecności pirydyny związków z grupą OH, powstają estry. Wydzielający się przy tym kwas octowy łączy się z pirydyną [147, 150].

Reakcja zachodzi według schematu:



Próbkę poliestru (oligoestru) o masie 0,1000-0,3000 g umieszczano w kolbie kulistej o pojemności 100 cm³ i wlewano 10 cm³ mieszaniny bezwodnika octowego i pirydyny (1: 9 wagowo). Kolbę łączy się z chłodnicą i ogrzewa przez 2 h. Po ochłodzeniu dodaje się 50 cm³ wody. Po dodaniu wody kompleks pirydyna-kwas octowy szybko rozpada się z wydzieleniem kwasu octowego, który miareczkujemy 0,5 M roztworem NaOH w obecności fenoloftaleiny. Równolegle przeprowadza się ślepą próbę w tych samych warunkach bez dodatku poliestru.

Liczbę LOH wyznaczamy ze wzoru:

$$LOH(\%) = 0,85 \cdot \frac{(v_1 - v_2)}{g}$$

gdzie:

v_1 – objętość 0,5 M roztworu NaOH, zużytego na miareczkowanie ślepej próbki [mL].

v_2 – objętość 0,5 M roztworu NaOH, zużytego na miareczkowanie próbki oznaczanej [mL].

g – naważka poliestru (0,1000-0,3000g)

Wartość teoretyczną liczby hydroksylowej obliczono na podstawie zawartości procentowej grup OH w oligoestrze o zakładanej budowie, korzystając ze wzoru:

$$LOH(\%) = \frac{h * 17 * 100\%}{M}$$

gdzie:

M – teoretyczny ciężar cząsteczkowy oligoestru

h – liczba grup hydroksylowych w cząsteczce.

Wartości liczby hydroksylowej poszczególnych oligoestrów zawierających końcowe grupy hydroksylowe przedstawiono w Tabeli 10.

2.5. Oznaczanie ciężaru cząsteczkowego syntezowanych oligoestrów.

Polimery i oligomery złożone są z cząsteczek o różnym stopniu polimeryzacji n , dlatego ich ciężar cząsteczkowy jest wartością uśrednioną. Pomiar średnich ciężarów cząsteczkowych odgrywa ogromną rolę przy identyfikacji i dociekaniu ich struktury [151, 152]. Większość syntezowanych oligoestrów należy jednak traktować nie jako oligomery lecz indywidua chemiczne dla których oznaczano ich masy molowe.

Oznaczanie mas molowych i ciężarów cząsteczkowych estrów i oligoestrów przeprowadzono w aparacie do pomiaru temperatury krzepnięcia „Marcel OS 3000”. Do badań użyto 1,1,2,2-czterobromoetanu $C_2H_2Br_4$ o temperaturze topnienia $0,13\ ^\circ C$ i stałej krioskopowej $21,7\ [kg \cdot K/mol]$ [153].

Pomiar polegał na zmierzeniu temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika i trzech roztworów o różnym stężeniu badanego estru lub oligoestru (25g rozpuszczalnika i kolejno $\sim 1g$, $\sim 1,5g$, i $\sim 2g$ badanego związku). Pomiary zakończono po ustabilizowaniu się wskazań temperatury miernika. Każdy z pomiarów wykonano trzykrotnie.

Masy molowe i ciężary cząsteczkowe estrów i oligoestrów obliczono ze wzoru:

$$M = \frac{K * m_2 * 1000}{\Delta T_{krz} * m_1}$$

gdzie:

m_2 – masa rozpuszczonej próbki [g],

m_1 – masa rozpuszczalnika [g],

ΔT_{krz} – różnica temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika i roztworu oligoestru w tym rozpuszczalniku,

K – stała krioskopowa $21,7\ [kg \cdot K/mol]$.

Aby określić błąd pomiarów posłużono się przedziałem ufności średniej arytmetycznej wyznaczając go ze wzoru:

$$\mu = X \pm t * s$$

gdzie:

X – średnia arytmetyczna,

t – wartość funkcji Studenta zależna od ilości wyników w pomiarze: dla trzech wyników

$t = 0,816$,

s – odchylenie standardowe średniej arytmetycznej, obliczono ze wzoru:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n(n-1)}}$$

gdzie:

X_i – kolejne wyniki,

\bar{X} – średnia arytmetyczna wyników,

n – ilość wyników [154].

Błąd obliczono dla każdego wyznaczonego ciężaru cząsteczkowego oligoestrów i każdej masy molowej estrów (Tabeli 11).

Tabela 11. Wartości ciężarów cząsteczkowych syntezowanych oligoestrów i masy molowe syntezowanych estrów.

Nazwa próbki	Masa cząsteczkowa [g/mol]	
	teoretyczna	praktyczna
GEBF	254	252 ± 7
5MBF	338	345 ± 8
G12PBF	282	280 ± 5
TL32	397	402 ± 9
DYSK	598	600 ± 8
HP TL32	1256	1260 ± 10
GPBF5	1049	1052 ± 9
BFGEBF	358	365 ± 7
ZW	1255	1240 ± 10

3. Metodyka badań.

3.1. Analiza elementarna.

W celu ustalenia składu elementarnego syntezowanych oligoestrów oznaczono zawartość procentową węgla, wodoru i azotu. Analizę wykonano na Automatycznym Analizatorze Elementarnym Series II CHNS/O 2400 firmy Perkin Elmer. Zawartość procentową tlenu obliczono odejmując od 100 zawartość procentową węgla wodoru i azotu.

3.2. Analiza w podczerwieni.

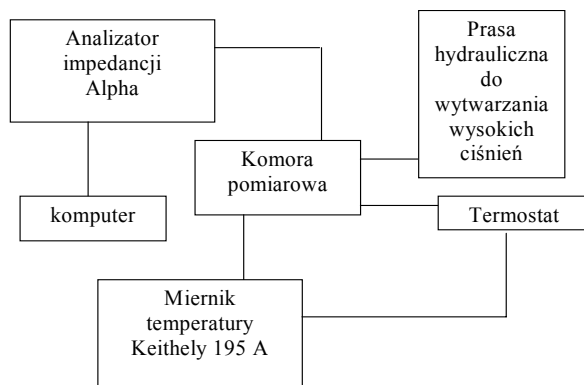
Widma w podczerwieni wykonano na spektrofotometrze FTIR Spectrum One firmy Perkin Elmer. Widma wykonano dla próbek nanoszonych jako film cieczy na płytce z NaCl.

3.3. Spektroskopia NMR.

Analizę spektroskopową 1H NMR wykonano na aparacie „Ultra Shield 400” firmy BRUKER dla roztworów ~ 20 mg próbki w 1 cm^3 $CDCl_3$ (7,26 ppm) lub $D_3C-C(O)-CD_3$ (2,05 ppm), wyznaczając przesunięcia chemiczne względem wzorca wewnętrznego tetrametylosilanu (TMS).

3.4. Spektroskopia dielektryczna.

Pomiary zespolonej przenikalności dielektrycznej zostały wykonane w zakresie częstotliwości od $1 \cdot 10^{-2}$ Hz do $1 \cdot 10^6$ Hz. Pomiary wykonano na aparacie „High Resolution Dielectric Analyzer – Alpha” firmy NOVOCONTROL. Badana substancja była umieszczana w płasko-równoległym kondensatorze połączonym z analizatorem impedancji „Alpha”, schemat układu pomiarowego przedstawiono na rys. 24.



Rys. 24. Schemat układu pomiarowego do badań procesów relaksacyjnych metodą spektroskopii dielektrycznej.

W takim układzie pojemność elektryczną mierzono w funkcji częstości i rezystancji kondensatora pomiarowego co pozwoliło na wyznaczenie składowej rzeczywistej ϵ' i urojonej ϵ'' przenikalności dielektrycznej. Zastosowanie w takim układzie pomiarowym oprogramowania firmy NOVOCONTROL pozwoliło na bezpośrednie uzyskanie widma i jego obróbkę w czasie pomiarów.

Pomiary zostały wykonane dla temperatur od 134 K do 324 K. Stabilizację temperatury w zakresie od 254 K do 324 K zapewniał układ termostatu, pracujący w układzie z zamkniętym obiegiem olejowo – heptanowym w płaszczu okalającym komorę pomiarową. W niższych temperaturach układ termostatyczny chłodzono ciekłym azotem.

3.5. Dynamiczno-mechaniczna analiza termiczna (DMTA).

Badania DMTA wykonano na aparacie Q800 DMA (TA Instruments). Proces sieciowania styrenem oligoestru ZW prowadzono poza aparaturą pomiarową. Po procesie sieciowania z uzyskanego oligoestru ZW30 wycięto kształtki o wymiarach: długość 4 cm, szerokość 1,5 cm i grubość 2 mm, które umieszczano w aparacie w celu wykonania pomiarów. Dla wszystkich pozostałych estrów i oligoestrów o konsystencji półpłynnej (GEBF, 5MBF, G12PBF, TL32, Dysk, BFGEBF, HPTL32, GPBF5, ZW) do badań zastosowano technikę zalecaną przez producenta aparatu, polegającą na nanoszeniu badanej próbki na taśmę z włókna szklanego [125, 155]. Technika badania próbek ciekłych i bezpostaciowych o niskiej temperaturze płynięcia (310 – 330 K) nie została dotychczas opisana w literaturze naukowej i należy do nowatorskich technik badań mechanicznych. Proces sieciowania tlenem powietrza oligoestru HPTL32 przebiegał na taśmie z włókna szklanego w trakcie pomiarów metodą DMTA.

Estry i oligoestry nanoszono na taśmę z włókna szklanego (wymiały taśmy: długość 4 cm, szerokość 1,5 cm, grubość 0,25 cm) w temperaturze 324 K (temperatura taśmy i oligoestru). Po nałożeniu estrów lub oligoestrów na taśmę całość chłodzono do temperatury otoczenia (około 294 K).

Tak przygotowane próbki umieszczano w głowicy DUAL CANTILEVER zamontowanej w aparacie (rys. 25).



Rys.25. Głowica DUAL CANTILEVER

Badanie próbki prowadzono techniką dynamiczną, przy ciągłej zmianie temperatury w zakresie od 180 K do 350 K z szybkością grzania 2 K/min w zakresie częstotliwości 1 – 120 Hz. Dla usieciowanego oligoestru ZW30 analiza przebiegała dla stałych parametrów pomiaru przy zmiennej temperaturze w zakresie od 180 K do 350 K z szybkością grzania 2 K/min w zakresie częstotliwości 1 – 120 Hz.

3.6. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC).

Analizę DSC wykonano na różnicowym kalorymetrze skaningowym „DSC Pyris 1” firmy PERKIN ELMER w Zakładzie Chemii i Technologii Środowiska UŚ (rys. 46, 49, 50, 54) oraz na kalorymetrze skaningowym DSC 100 firmy TA Instruments w Centrum Chemii Polimerów PAN w Zabrzu (rys. 45, 47, 48, 51, 52, 53). Dla każdej próbki pomiar prowadzono w zakresie temperatury od 125 K do 374 K z szybkością grzania 5 K/min, używając naważek badanej substancji w przedziale od 10 do 20 mg.

4. Omówienie wyników.

4.1. Analiza elementarna.

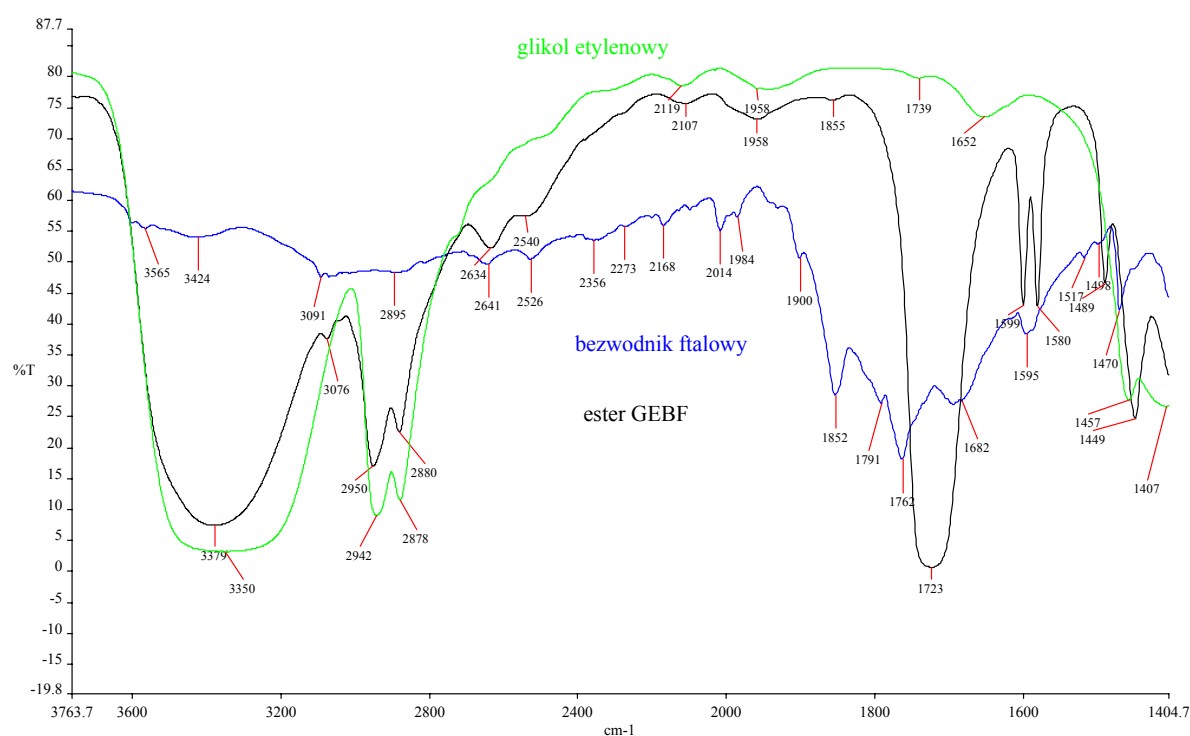
Wyniki analizy elementarnej otrzymanych oligoestrów wskazują na dużą zgodność wartości otrzymanych i obliczonych z założonych wzorów syntezowanych oligoestrów (Tabela 12). Można przypuszczać, że uzyskane produkty charakteryzują się dużą czystością i mają założoną budowę.

Tabela 12. Porównanie wartości teoretycznych i praktycznych składów procentowych dla otrzymanych produktów.

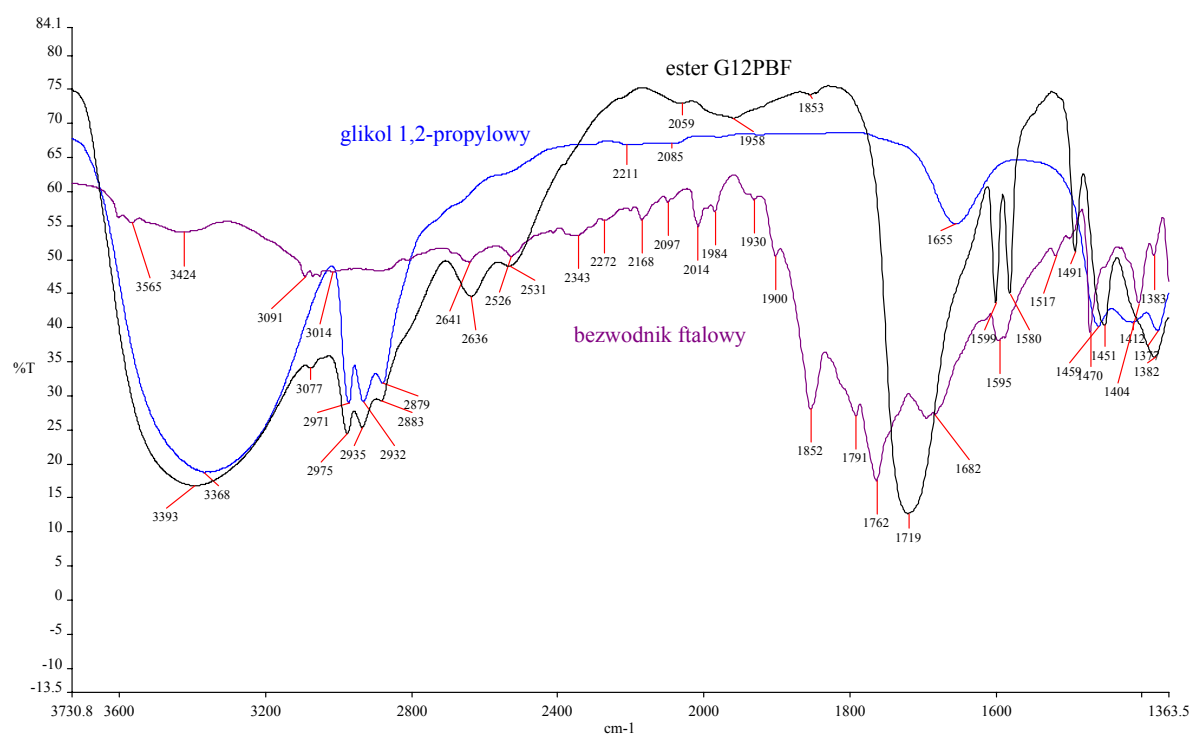
Nazwa próbki	Wartość	C%	H%	O%
DYSK	teoretyczna	72,68	11,18	16,14
	praktyczna	72,48	11,02	16,50
5MBF	teoretyczna	63,89	7,74	28,37
	praktyczna	63,58	7,59	28,73
BFGEBF	teoretyczna	60,34	3,94	35,72
	praktyczna	60,25	4,30	35,45
GPBF5	teoretyczna	61,07	4,37	34,56
	praktyczna	60,98	4,56	34,46
TL32	teoretyczna	60,19	7,74	32,07
	praktyczna	60,05	7,68	32,27
ZW	teoretyczna	53,59	4,34	42,07
	praktyczna	53,67	4,48	41,85
HPTL32	teoretyczna	70,78	10,11	19,11
	praktyczna	70,60	10,00	19,40
GEBF	teoretyczna	56,69	5,55	37,76
	praktyczna	56,31	5,78	37,91
G12PBF	teoretyczna	59,57	6,43	34,01
	praktyczna	59,67	6,26	34,07

4.2. Analiza widm w podczerwieni (FTIR).

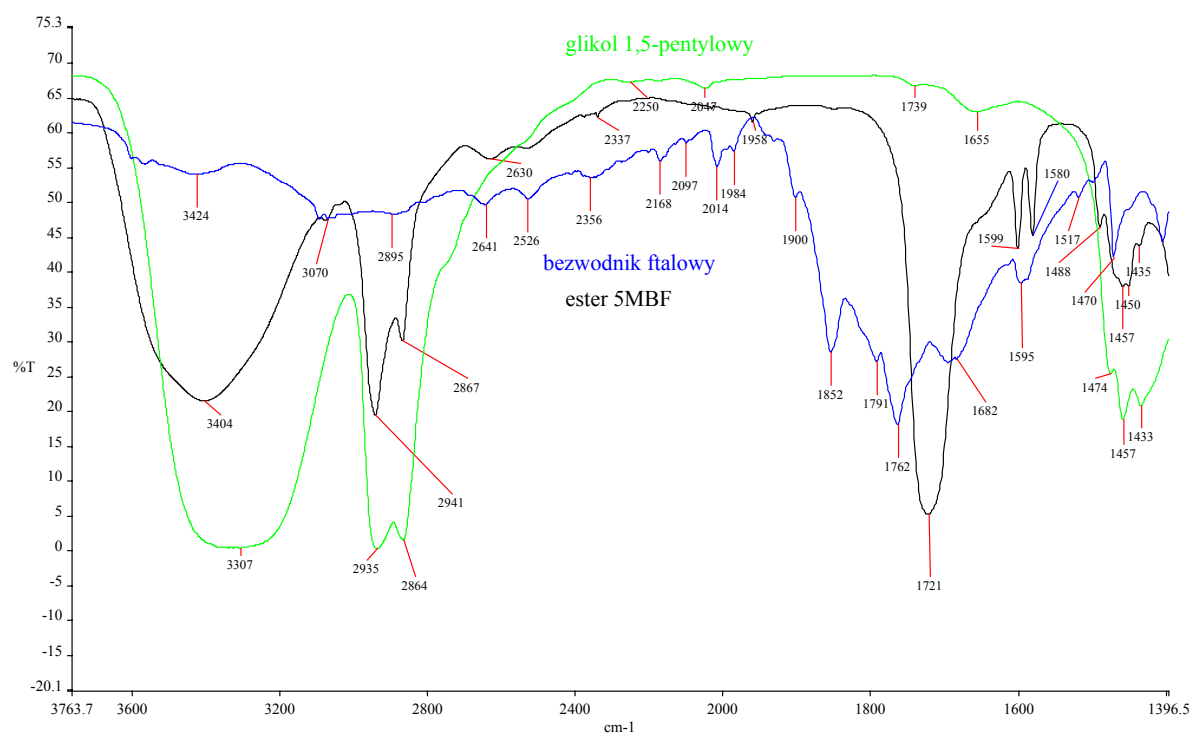
Analizę widm w podczerwieni wykonano w celu stwierdzenia obecności w syntezowanych związkach modelowych charakterystycznych dla estrów grupy C=O estrowej oraz charakterystycznych dla syntezowanych związków grup OH , C=C (aromatycznej i nienasyconej), CH i CH_2 . Do analizy widm posłużono się literaturowymi zakresami pasm absorpcji oraz komputerową bazą danych widm IR „Fiveash Data Management, Inc, (c)1997”. W celu potwierdzenia przebiegu reakcji estryfikacji wykonano widma porównawcze przedstawiając na widmie substraty użyte do syntezy i produkt końcowy (rys. 26-35) [79-81, 156].



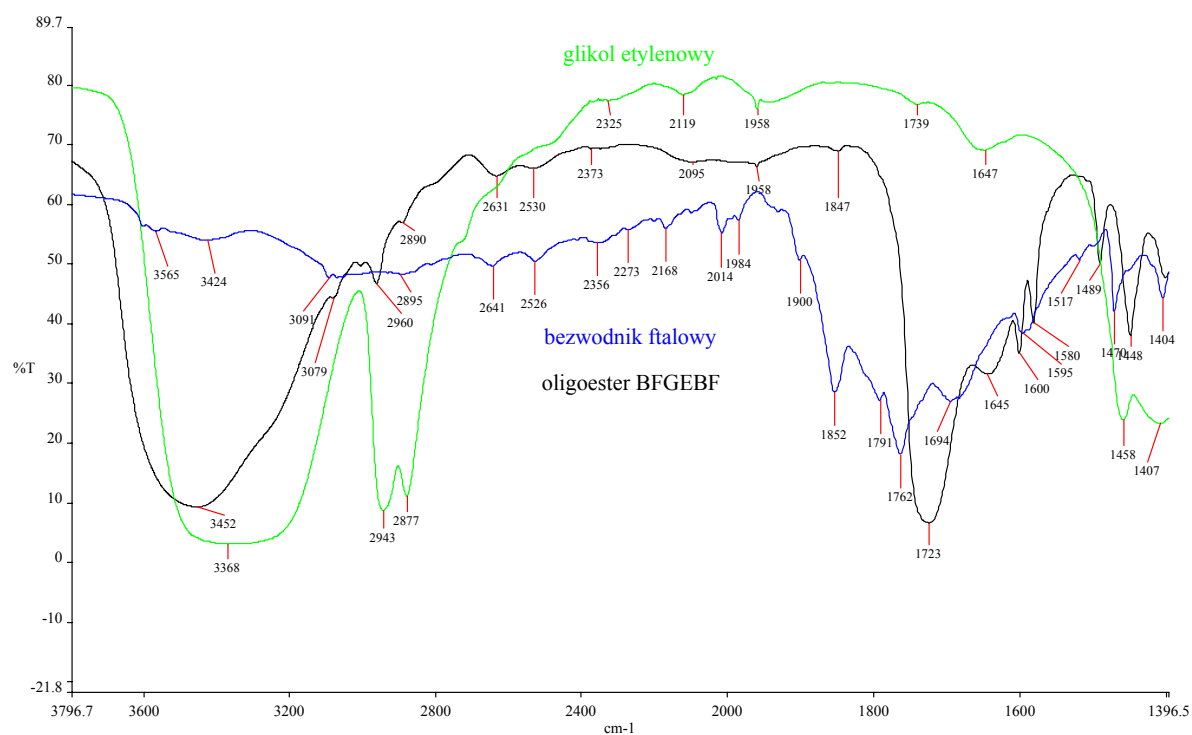
Rys. 26. Widmo IR estru GEBF



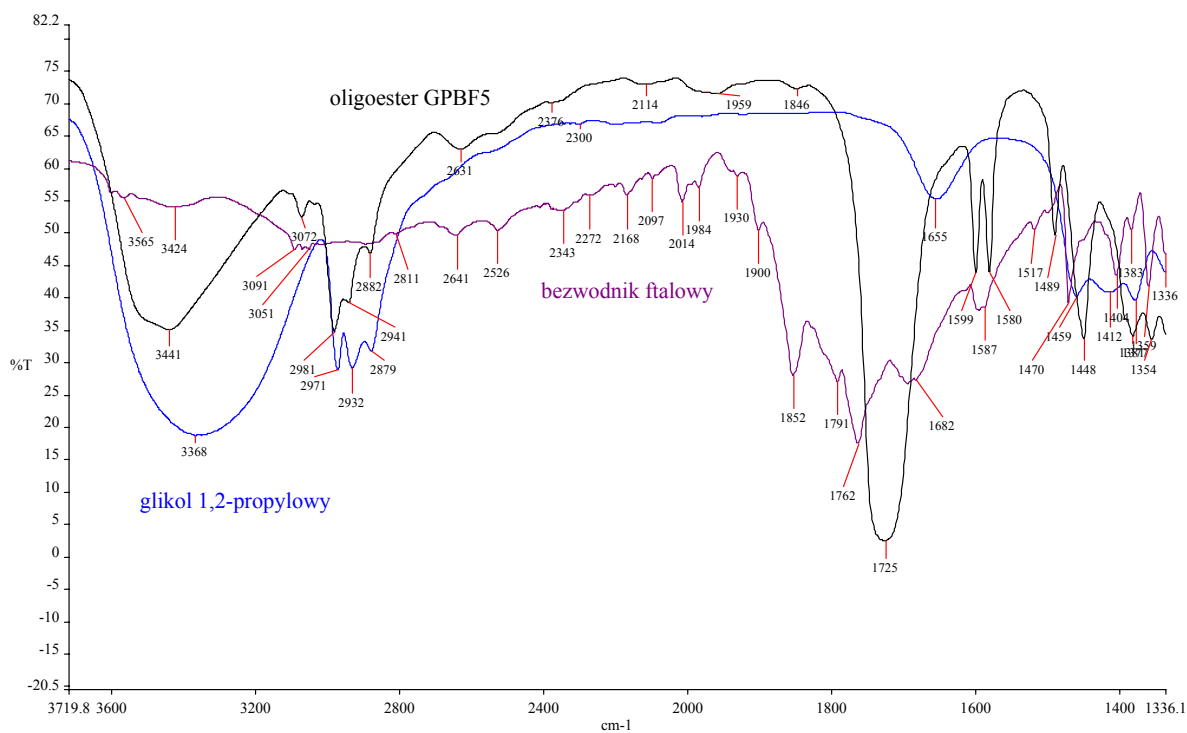
Rys. 27. Widmo IR estru G12PBF.



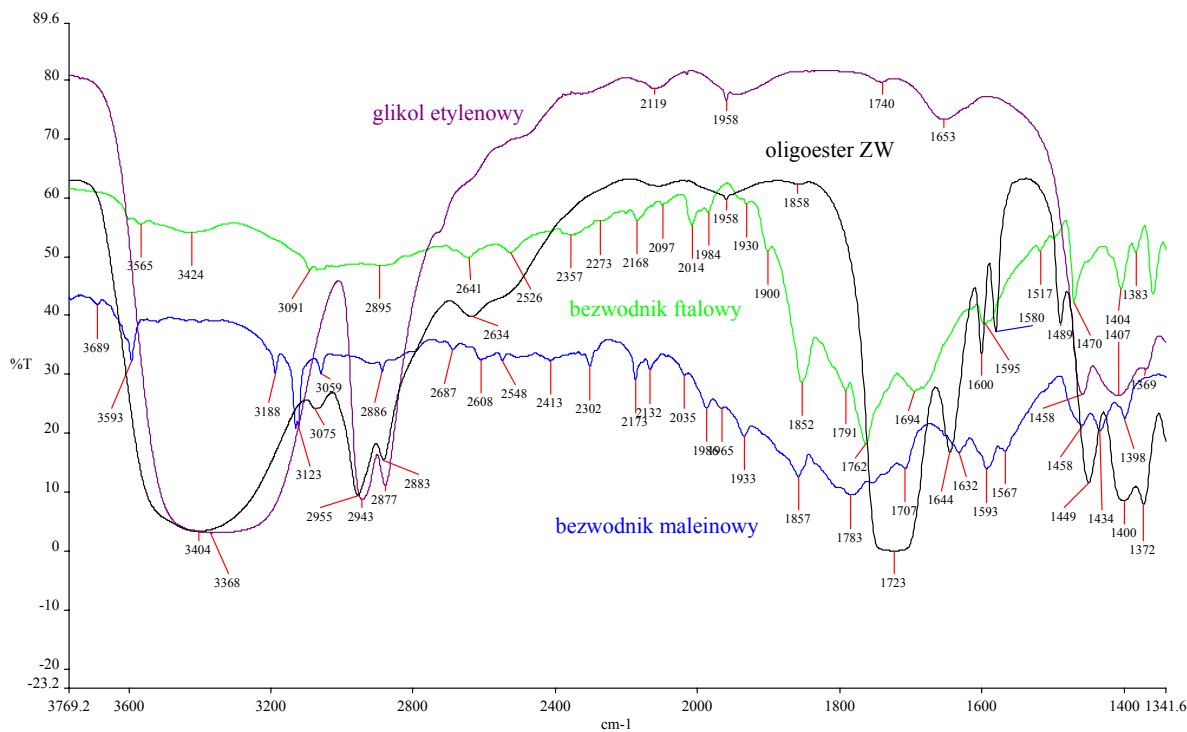
Rys. 28. Widmo IR estru 5MBF



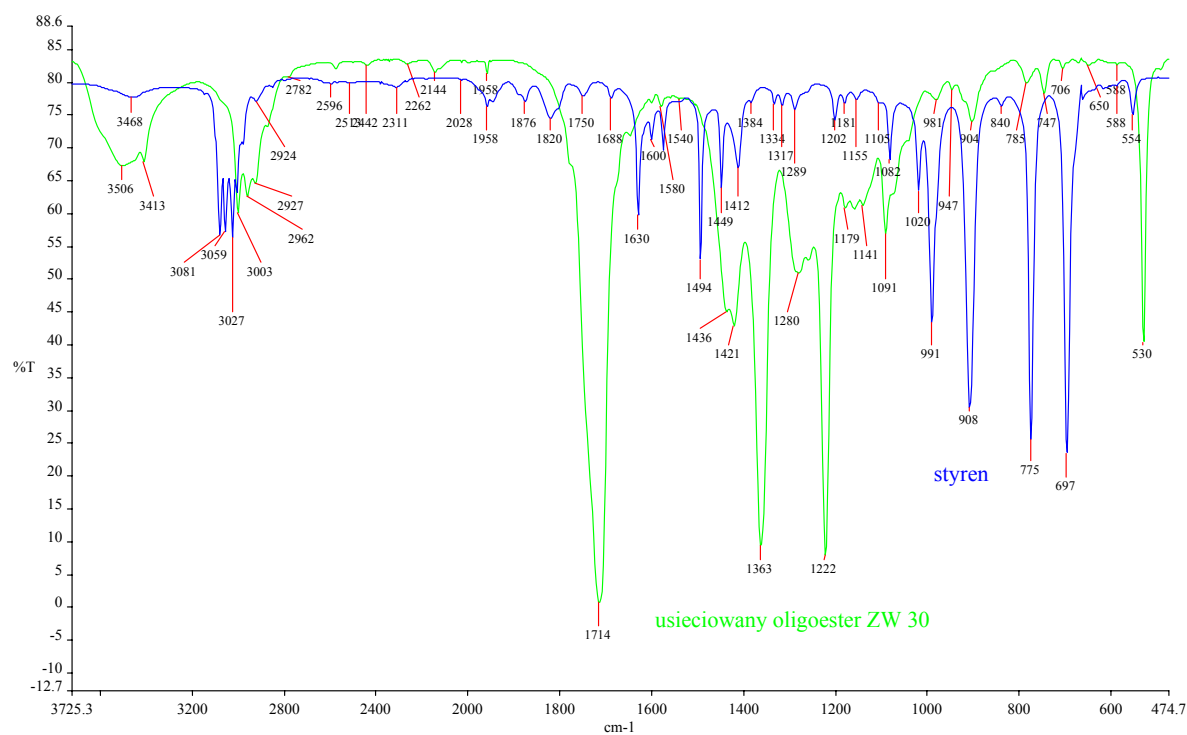
Rys. 29. Widmo oligoestru BFGEBF.



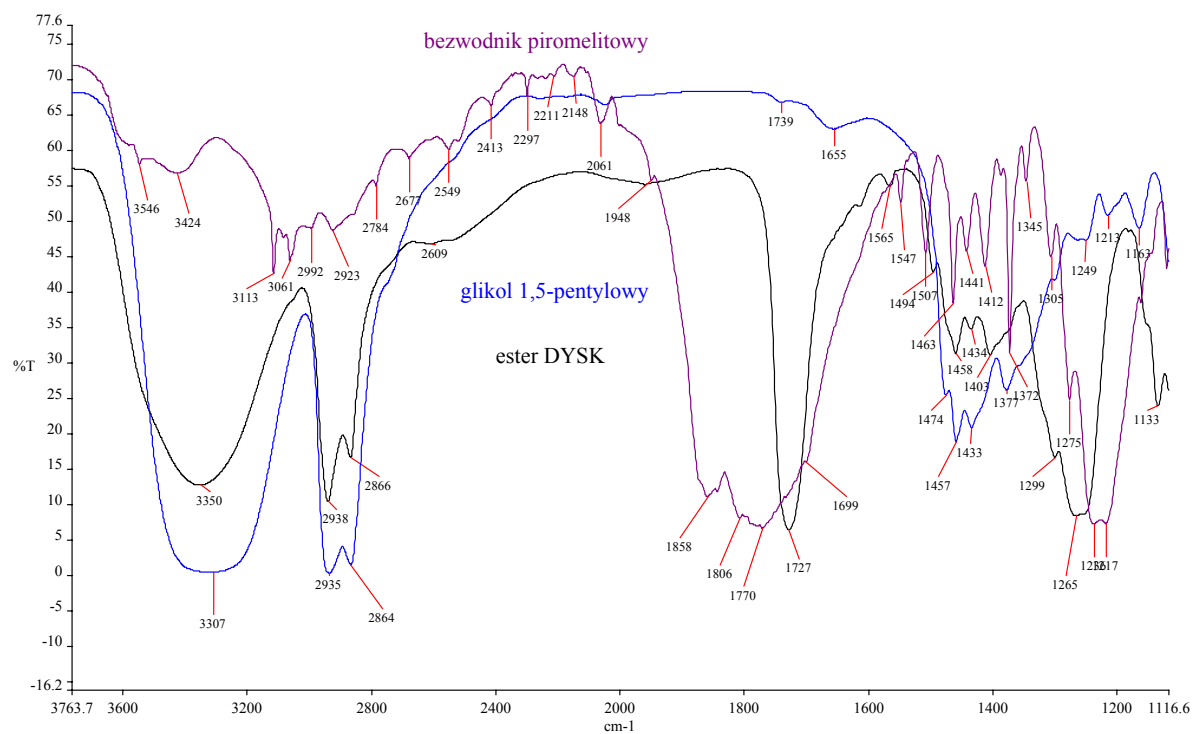
Rys. 30. Widmo IR oligoestru GPBF5.



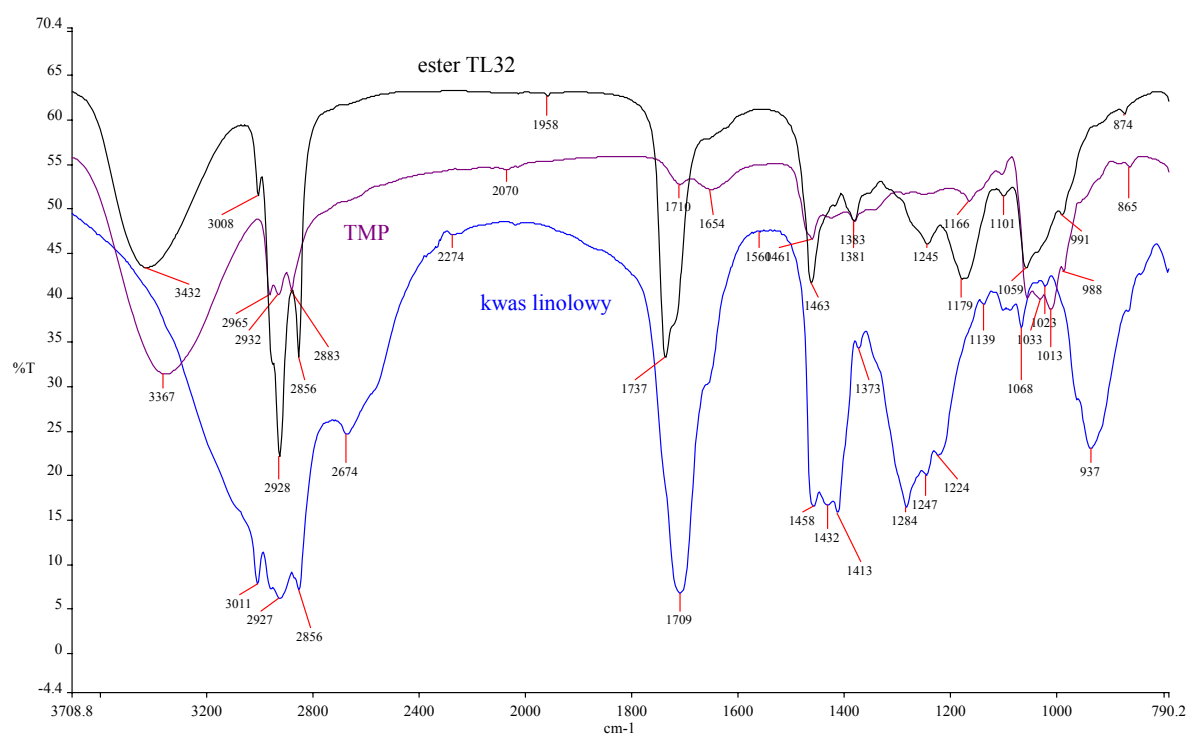
Rys. 31. Widmo IR oligoestru ZW



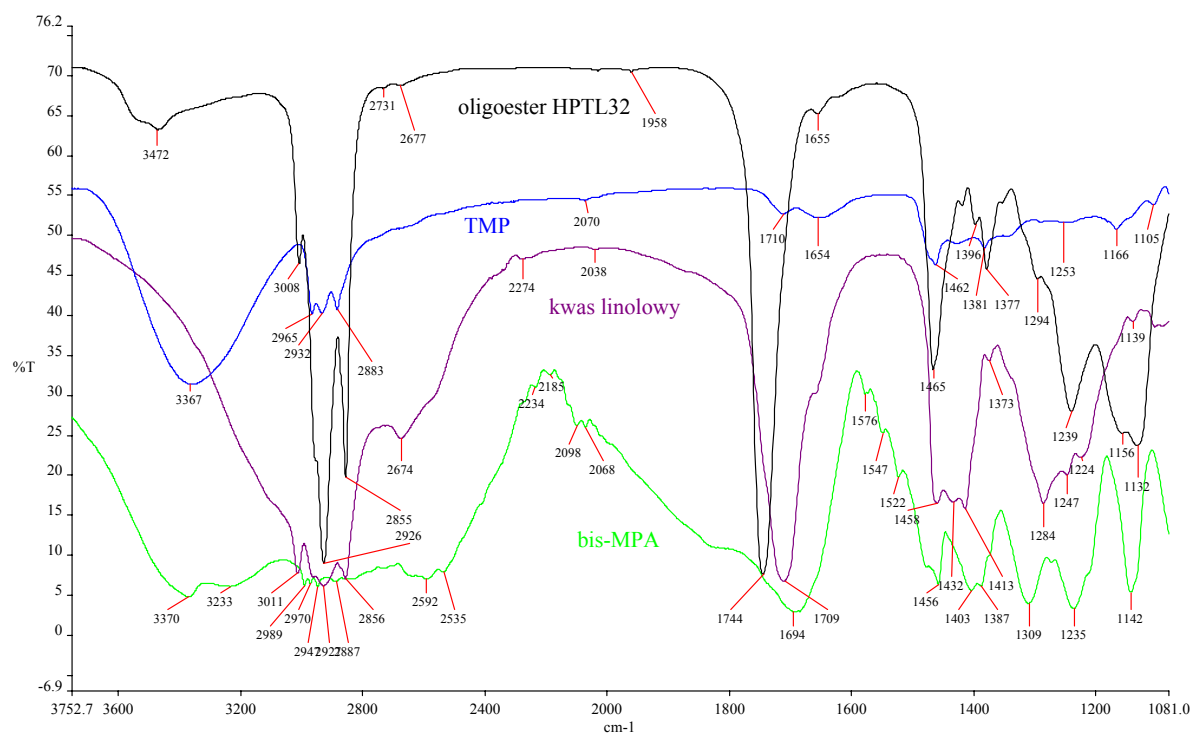
Rys. 32. Widmo IR usieczanego oligoestru ZW 30.



Rys. 33. Widmo IR estru DYSK.



Rys. 34. Widmo IR estru TL32



Rys. 35. Widmo IR oligoestru HPTL32

Istotną informacją, uzyskaną w oparciu o analizę widm w podczerwieni substratów użytych do syntezy i uzyskanych produktów jest:

zauważalny zanik pasm absorpcji obserwowanych przy liczbach falowych 1852 cm^{-1} , 1791 cm^{-1} i 1762 cm^{-1} pochodzących od drgań rozciągających grup C=O bezwodnika ftalowego (rys. 26-31); 1857 cm^{-1} , 1783 cm^{-1} pochodzących od drgań rozciągających grup C=O bezwodnika maleinowego (rys. 31) oraz 1858 cm^{-1} , 1806 cm^{-1} i 1727 cm^{-1} pochodzących od drgań rozciągających grup C=O bezwodnika piromelitowego (rys.33) i pojawienie się intensywnego pasma absorpcji przy liczbach falowych od 1727 cm^{-1} do 1719 cm^{-1} dla różnych oligoestrów, pochodzącego od drgań rozciągających grupy C=O estrowej, maleje również intensywność pasma absorpcji przy liczbie falowej od 3452 cm^{-1} do 3379 cm^{-1} odpowiadającego drganiom rozciągającym grupy OH glikoli (rys. 26-31, 33). Obserwowane na widmach zmiany świadczą o przebiegu reakcji estryfikacji. Na widmach estrów i oligoestrów (rys. 26-33), przy liczbach falowych około 3075 cm^{-1} , 1958 cm^{-1} oraz 1600 cm^{-1} , obserwowane są pasma absorpcji o niewielkiej intensywności pochodzące od drgań wiązań C=C pierścienia aromatycznego występującego w tych oligoestrach. Na widmie oligoestru ZW (rys. 31) przy liczbie falowej 1644 cm^{-1} , obserwuje się pasma absorpcji pochodzące od drgań wiązania C=C kwasu maleinowego.

Na wszystkich widmach zaobserwowano intensywne pasma absorpcji przy liczbach falowych od 3000 cm^{-1} do 2850 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających grup $-\text{CH}$ i $-\text{CH}_2$ występujących w łańcuchach alifatycznych.

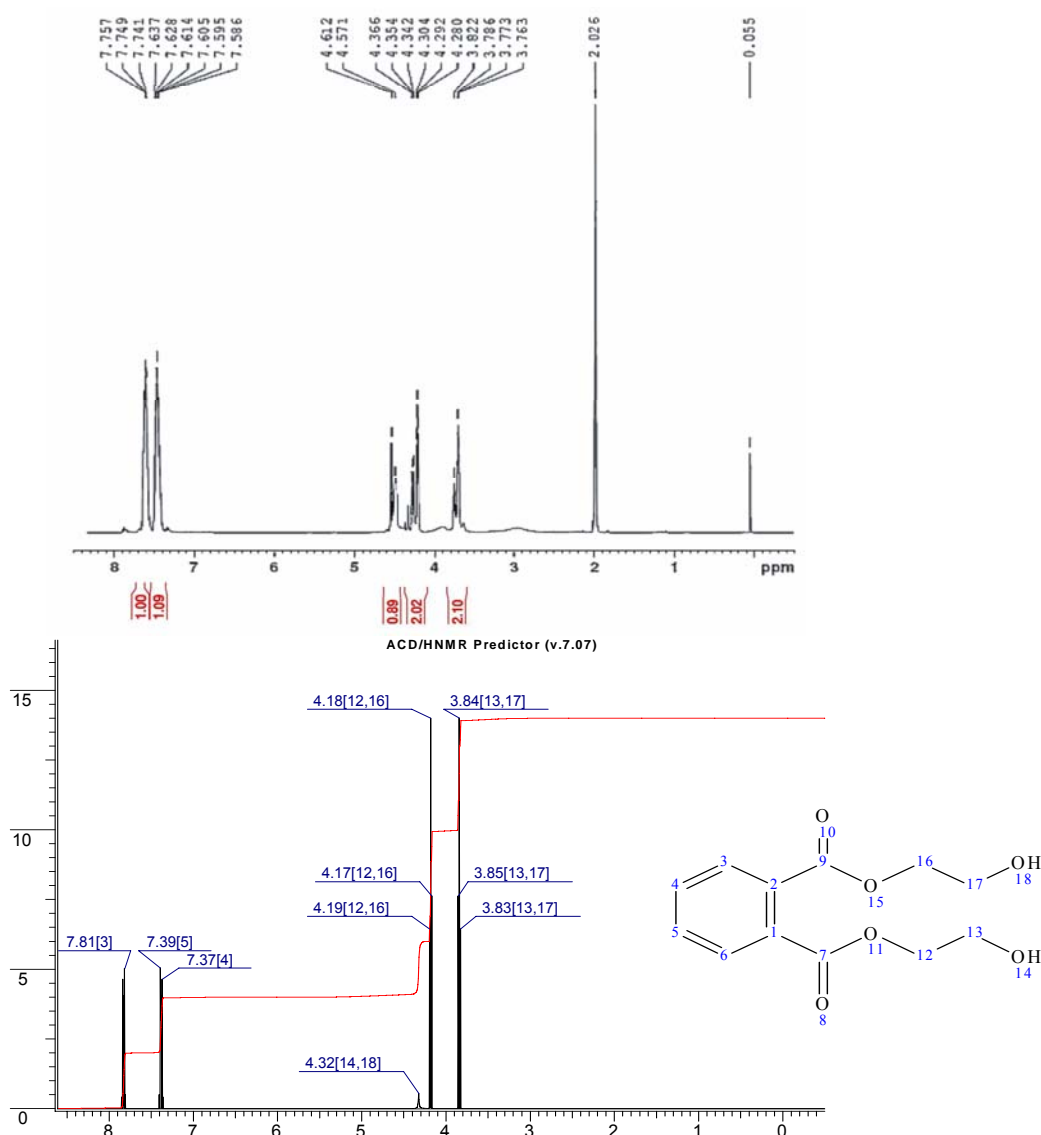
Na widmie porównawczym styrenu i usieciowanego oligoestru ZW30 (rys. 32) zaobserwowano charakterystyczne pasma absorpcji przy liczbach falowych od 991 cm^{-1} do 697 cm^{-1} pochodzące od drgań rozciągających i deformacyjnych grupy nienasyconej C=C styrenu. Pasma te są nieobecne na widmie usieciowanego oligoestru ZW30. Na tych widmach brak również pasma absorpcji przy 1644 cm^{-1} , pochodzącego od drgań wiązania C=C kwasu maleinowego, co świadczy o przebiegu procesu sieciowania żywicy styrenem.

W przypadku widma estru TL32 (rys. 34) i oligoestru HPTL32 (rys.35) zanika pasmo absorpcji przy 1709 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających grupy C=O kwasu linolowego, a pojawiają się pasma absorpcji przy 1737 cm^{-1} i 1744 cm^{-1} pochodzące od drgań rozciągających grupy C=O estrowej co świadczy o przebiegu procesu estryfikacji TMP kwasem linolowym.

4.3. Analiza widm NMR.

Analizę spektroskopową 1H NMR wykonano w celu potwierdzenia budowy syntezowanych oligoestrów przez stwierdzenie obecności określonych ugrupowań, które dają sygnały o wartościach odpowiadających im przesunięć chemicznych oraz obliczenie ilościowych udziałów poszczególnych protonów w oparciu o krzywe całkowe ich sygnałów na widmach.

Do analizy widm posłużono się literaturowymi [4-6, 157] zakresami przesunięć chemicznych oraz symulacją komputerową widm 1H NMR wykonaną z zastosowaniem programu „ACD/HNMR Predictor”. Widma symulacyjne wykonano w celach porównawczych. Dla związków o niskiej masie molowej symulacja nadaje się do dokładnego porównania z widmami doświadczalnymi. Wzrost masy molowej związku powoduje, że symulacja może odbiegać znacznie od widma rzeczywistego. Problem taki powstaje w wyniku tego, że symulacja nie uwzględnia stężenia badanej próbki, wpływu rozpuszczalnika na badany związek, jak również tego, że dla rozbudowanych związków symulacja przebiega z wykorzystaniem przez program wewnętrznej bazy danych widm NMR fragmentów strukturalnych cząsteczek, których budowa jest symulowana bez uwzględnia oddziaływań między- i wewnątrz-cząsteczkowych. Uzyskane widma i symulacje przedstawiono na rys. 36 – 44. Symulacja badanych związków przedstawiona na rysunkach 40, 41, 43, 44 ma tylko znaczenie poglądowe ze względu na wysokie ciężary cząsteczkowe badanych związków. Przyczyny obserwowanych różnic zostały przedstawione.

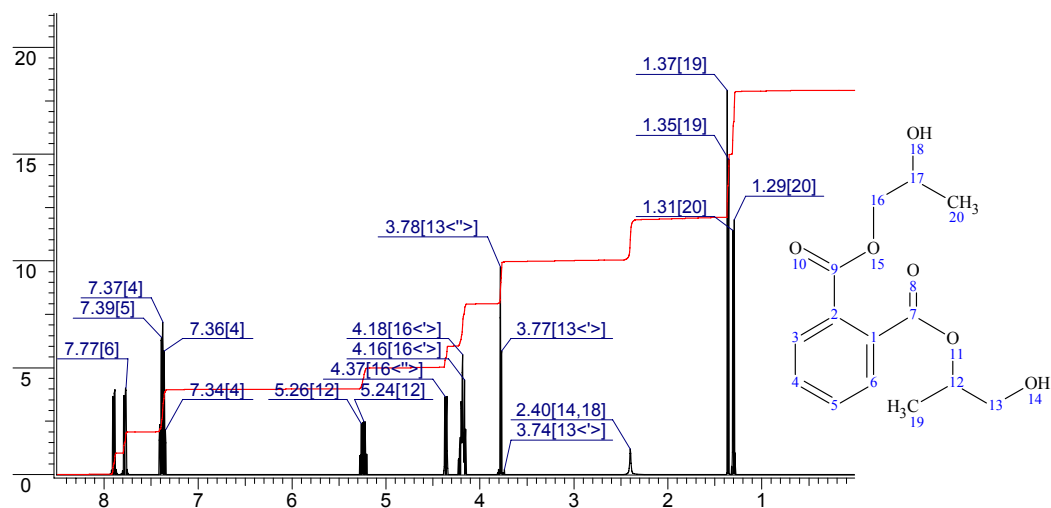
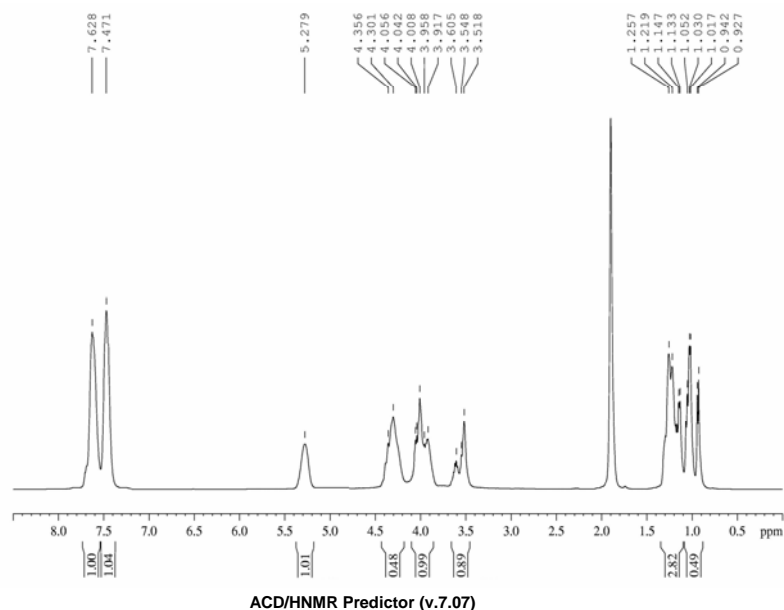


Rys. 36. Widmo ^1H NMR i symulacja dla estru GEBF

Na widmie ^1H NMR estru GEBF zaobserwowano sygnały o następujących wartościach przesunięć chemicznych δ : Ar-H : $\delta = 7,75\text{-}7,58$ [ppm]; -OH : $\delta = 4,61\text{-}4,57$ [ppm]; -(O)-CH₂- : $\delta = 4,36\text{-}4,28$ [ppm]; -CH₂-(OH) : $\delta = 3,82\text{-}3,76$ [ppm]; na widmie występują również sygnały pochodzące od rozpuszczalnika D₃CC(O)CD₃: $\delta = 2,02$ [ppm]; oraz wzorca TMS: $\delta = 0,05$ [ppm].

W oparciu o krzywe całkowite na widmie obliczono ilościowe udziały poszczególnych protonów:

grupa	Ar-H	-OH	-(O)-CH ₂ -	-CH ₂ -(OH)
teoretyczne ilościowe udziały protonów	2	1	2	2
praktyczne ilościowe udziały protonów	2,09	0,89	2,02	2,10

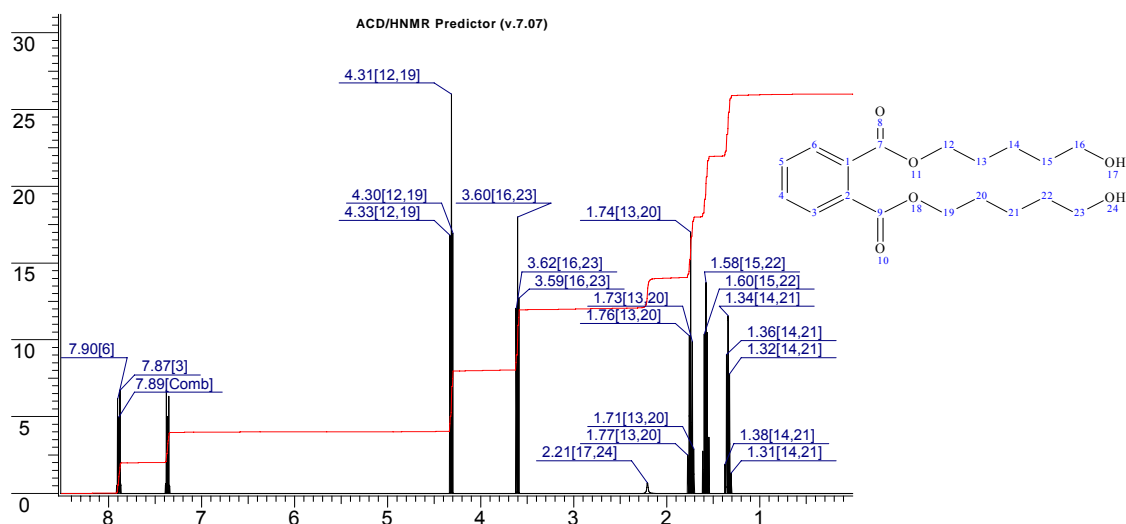
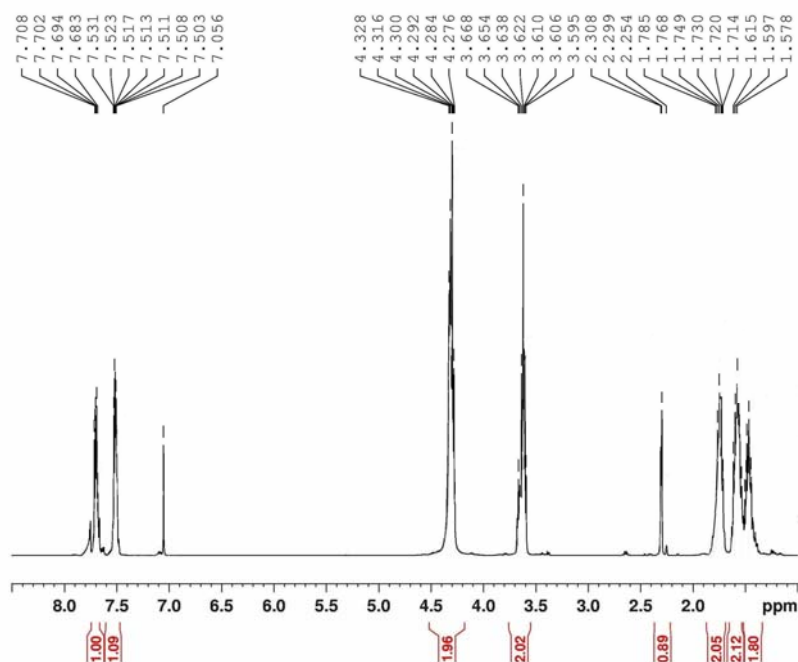


Rys. 37. Widmo ^1H NMR i symulacja dla estru G12PBF

Na widmie ^1H NMR estru G12PBF zaobserwowano sygnały o następujących wartościach przesunięć chemicznych δ : Ar-H : $\delta = 7,62\text{-}7,47$ [ppm] ; -CH- : $\delta = 5,27$ [ppm]; -OH: $\delta = 4,35\text{-}4,30$ [ppm] ; -(O)-CH₂- : $\delta = 4,04\text{-}3,91$ [ppm]; -CH₂-(OH) : $\delta = 3,60\text{-}3,51$ [ppm]; -CH₃ : $\delta = 1,25\text{-}0,92$ [ppm]; na widmie występują również sygnały pochodzące od rozpuszczalnika D₃CC(O)CD₃: $\delta = 1,99$ [ppm].

W oparciu o krzywe całkowite na widmie obliczono ilościowe udziały poszczególnych protonów:

grupa	Ar-H	-CH-	-OH	-(O)-CH ₂ -	-CH ₂ -(OH)	-CH ₃
teoretyczne ilościowe udziały protonów	4	2	1	2	2	6
praktyczne ilościowe udziały protonów	4,08	2,02	0,98	1,98	1,78	6,62

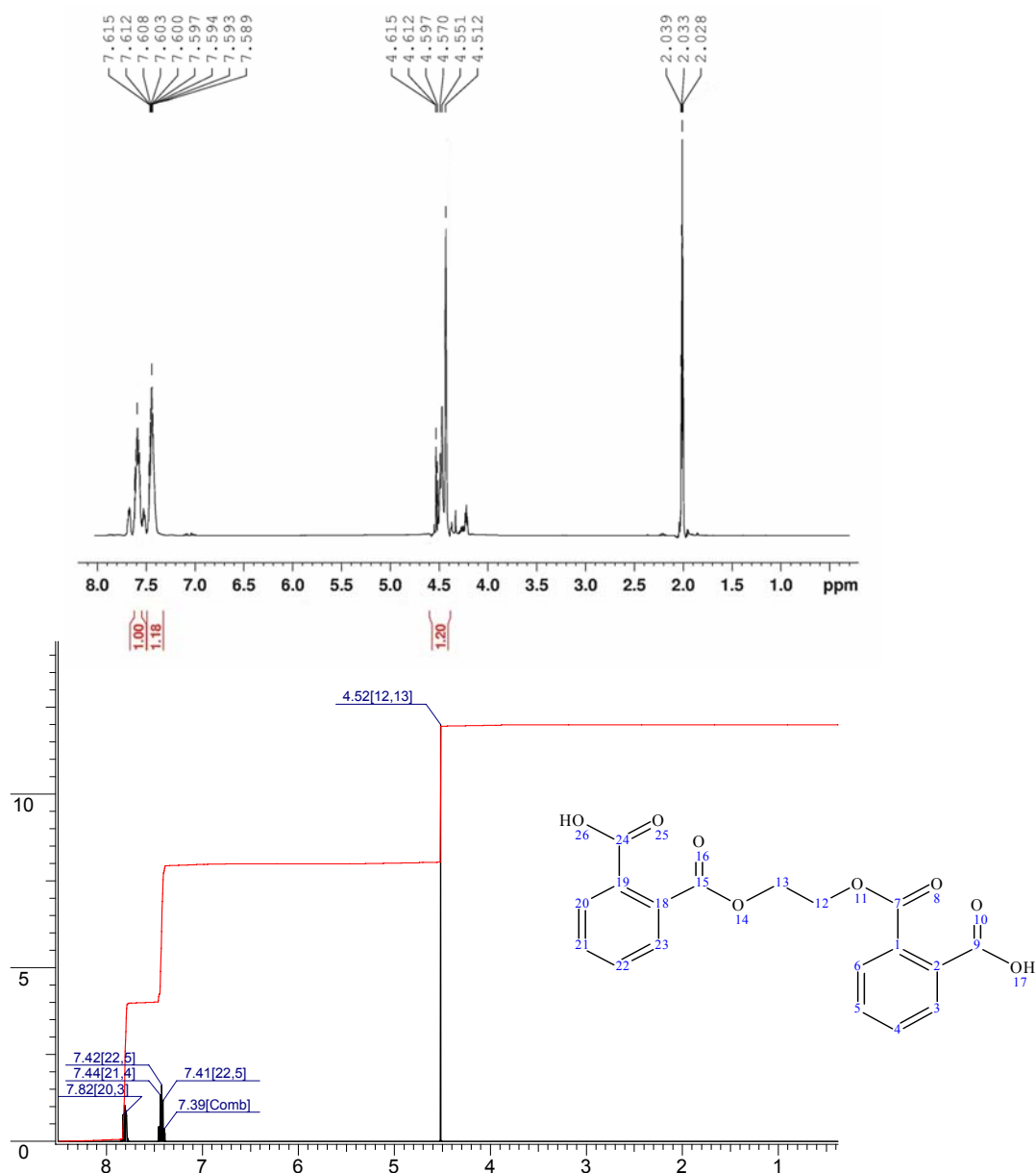


Rys. 38. Widmo ^1H NMR i symulacja dla estru 5MBF

Na widmie ^1H NMR estru 5MBF zaobserwowano sygnały o następujących wartościach przesunięć chemicznych δ : Ar-H : $\delta = 7,70\text{-}7,05$ [ppm]; $-(\text{O})\text{-CH}_2-$: $\delta = 4,32\text{-}4,27$ [ppm]; $-\text{CH}_2\text{-(OH)}$: $\delta = 3,66\text{-}3,59$ [ppm]; $-\text{OH}$: $\delta = 2,30\text{-}2,25$ [ppm]; $-\text{CH}_2-$: $1,78\text{-}1,30$ [ppm]; na widmie występują również sygnały pochodzące od rozpuszczalnika CDCl_3 : $\delta = 7,05$ [ppm].

W oparciu o krzywe całkowite na widmie obliczono ilościowe udziały poszczególnych protonów:

grupa	Ar-H	$-(\text{O})\text{-CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{-(OH)}$	$-\text{OH}$	$-\text{CH}_2-$
teoretyczne ilościowe udziały protonów	2	2	2	1	6
praktyczne ilościowe udziały protonów	2,09	1,96	2,02	0,89	5,97

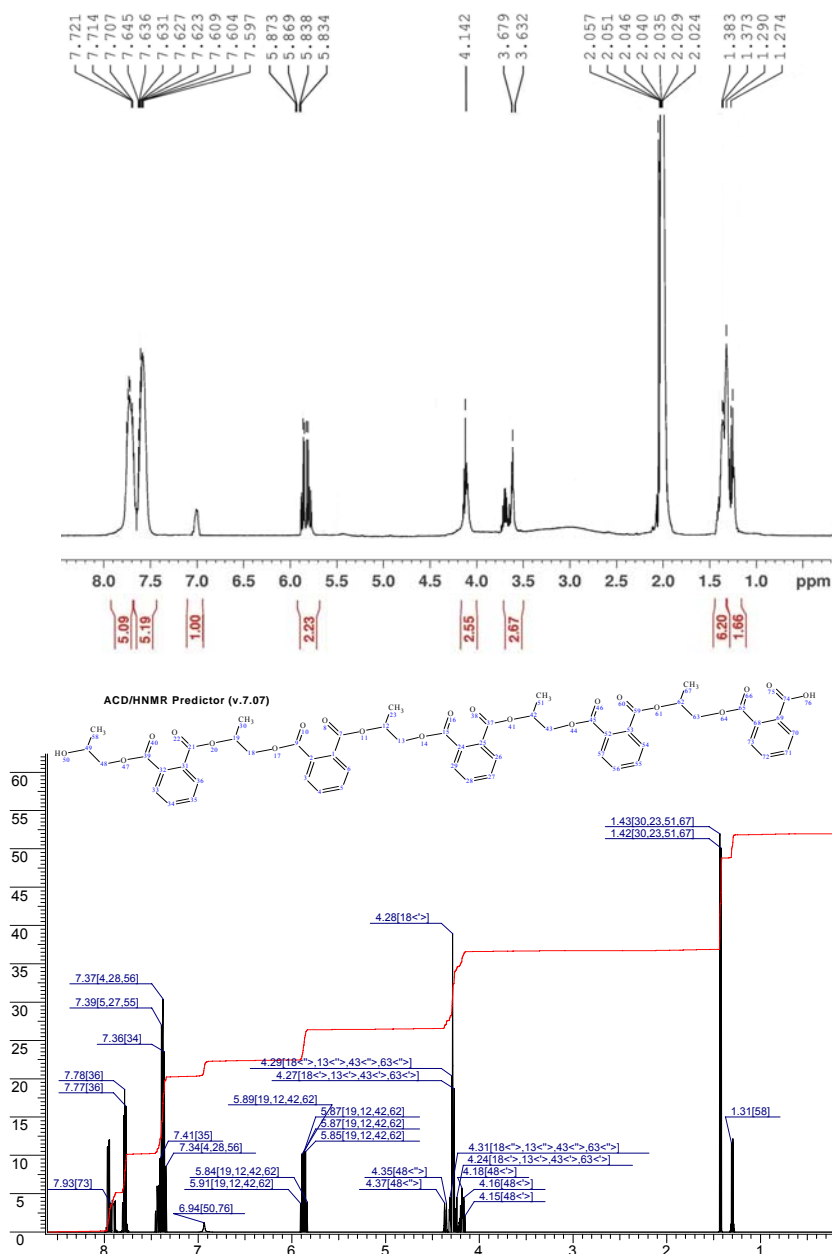


Rys. 39. Widmo ^1H NMR i symulacja dla oligoestru BFGEBF

Na widmie ^1H NMR oligoestru BFGEBF zaobserwowano sygnały o następujących wartościach przesunięć chemicznych δ : Ar-H : $\delta = 7,61\text{-}7,38$ [ppm]; $-\text{CH}_2-$: $\delta = 4,61\text{-}4,51$ [ppm]; $-\text{CH}_2-(\text{OH})$: $\delta = 3,66\text{-}3,59$ [ppm]; $-\text{OH}$: brak sygnału; na widmie występują również sygnały pochodzące od rozpuszczalnika $\text{D}_3\text{CC}(\text{O})\text{CD}_3$: $\delta = 2,03\text{-}2,02$ [ppm].

W oparciu o krzywe całkowe na widmie obliczono ilościowe udziały poszczególnych protonów:

grupa	Ar-H	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-(\text{OH})$	$-\text{OH}$
teoretyczne ilościowe udziały protonów	2	2	2	1
praktyczne ilościowe udziały protonów	2,09	1,96	2,02	0,89

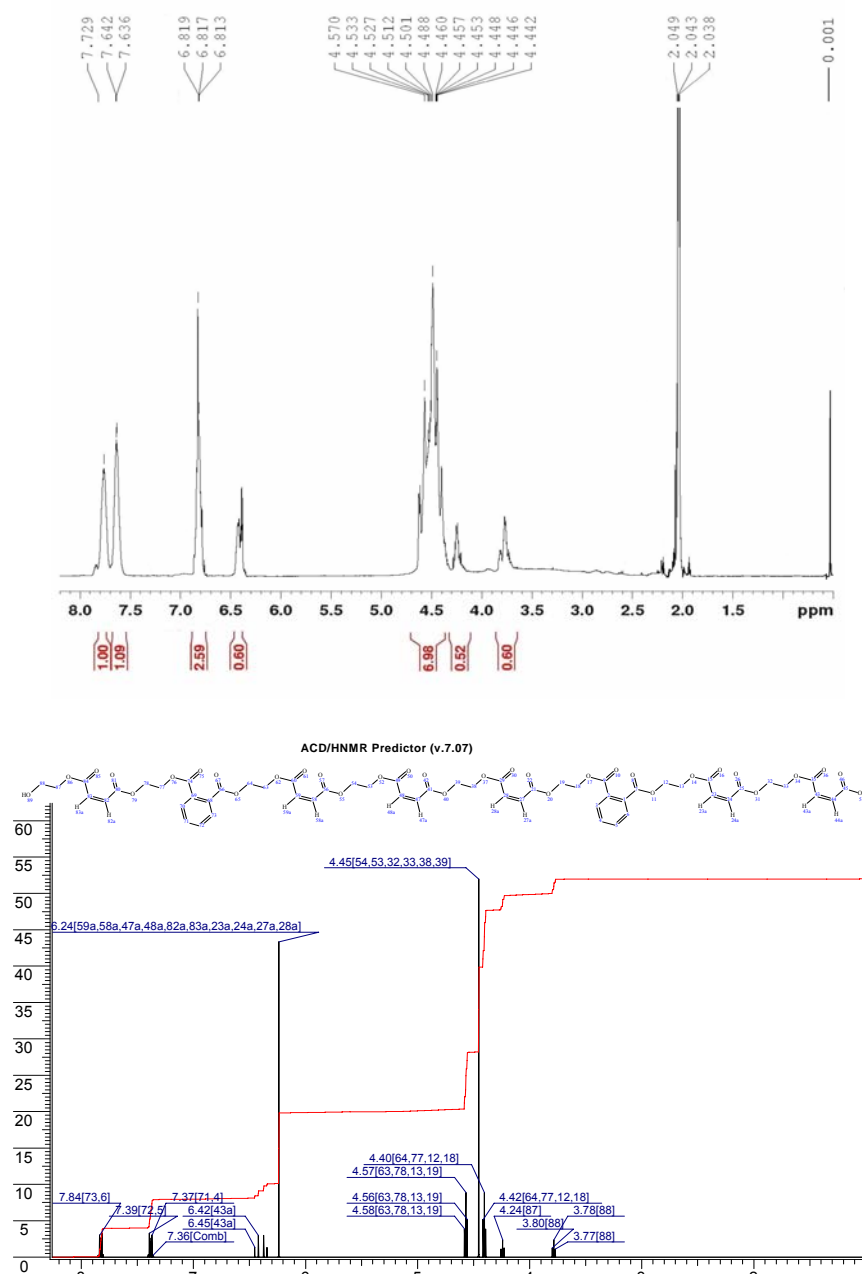


Rys. 40. Widmo ^1H NMR i symulacja dla oligoestru GPBF5

Na widmie ^1H NMR oligoestru GPBF5 zaobserwowano sygnały o następujących wartościach przesunięć chemicznych δ : Ar-H : $\delta = 7,72\text{--}7,59$ [ppm]; -OH : $\delta = 7,00$ [ppm]; -CH- : $\delta = 5,87\text{--}5,83$ [ppm]; -CH₂- : $\delta = 3,67\text{--}3,63$ [ppm]; -CH₃ : $1,38\text{--}1,27$ [ppm]; na widmie występują również sygnały pochodzące od rozpuszczalnika $\text{D}_3\text{CC}(\text{O})\text{CD}_3$: $\delta = 2,05$ [ppm].

W oparciu o krzywe całkowe na widmie obliczono ilościowe udziały poszczególnych protonów:

grupa	Ar-H	-OH	-CH-	-CH ₂ -	-CH ₃
teoretyczne ilościowe udziały protonów	20	2	5	10	15
praktyczne ilościowe udziały protonów	20,56	2,00	4,96	10,44	15,72

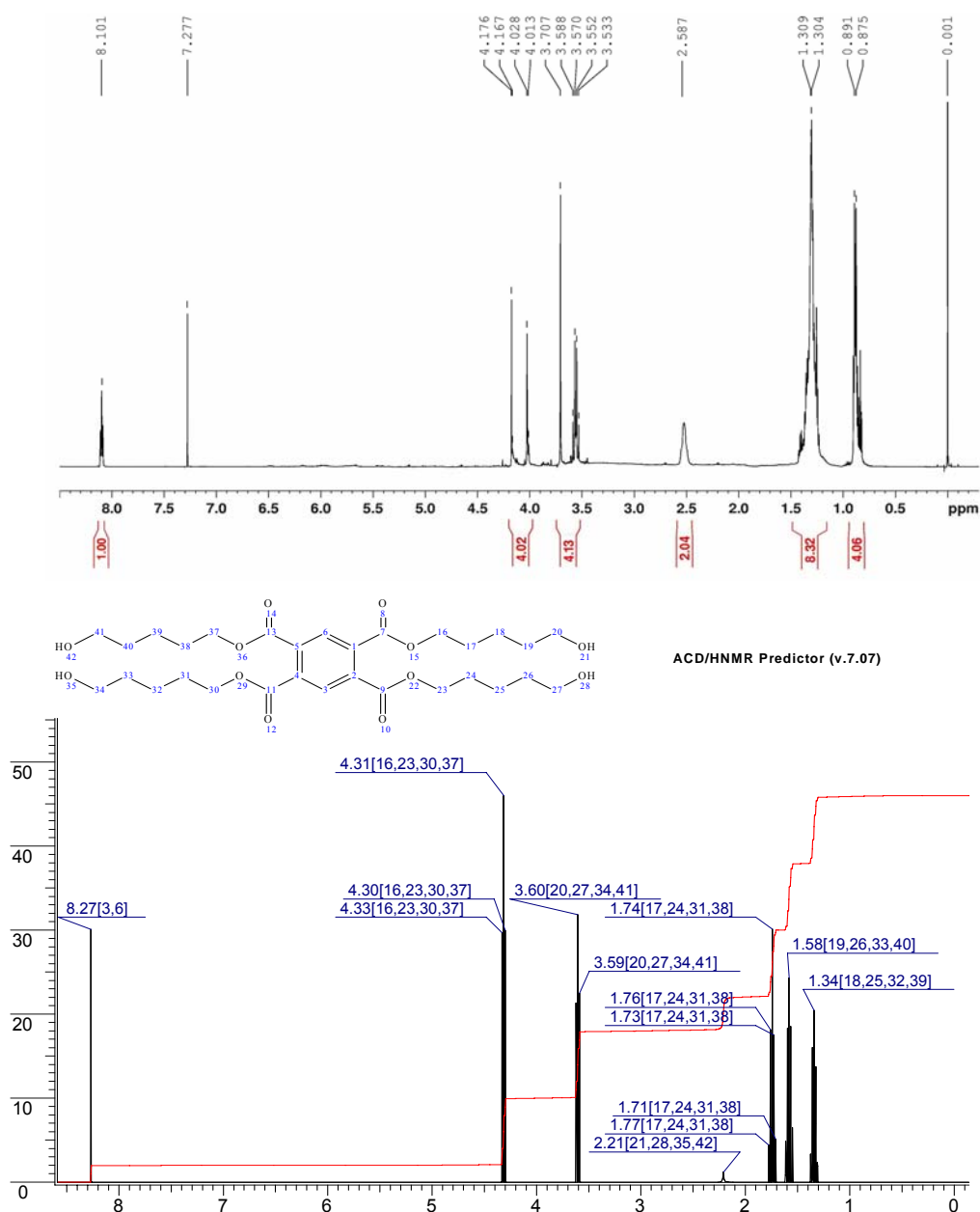


Rys. 41. Widmo ^1H NMR i symulacja dla oligoestru ZW

Na widmie ^1H NMR oligoestru ZW zaobserwowano sygnały o następujących wartościach przesunięć chemicznych: Ar-H : $\delta = 7,72\text{--}7,63$ [ppm]; -HC=CH- : $\delta = 6,81$ [ppm]; -OH : $\delta = 6,45$ [ppm]; -CH₂-(OH): $\delta = 3,75$ [ppm]; -(O)-CH₂- : $\delta = 4,57\text{--}4,40$; 4,31 [ppm]; na widmie występują również sygnały pochodzące od rozpuszczalnika D₃CC(O)CD₃ : $\delta = 2,04$ [ppm].

W oparciu o krzywe całkowite na widmie obliczono ilościowe udziały poszczególnych protonów:

grupa	Ar-H	-HC=CH-	-OH	-CH ₂ -(OH)	-(O)-CH ₂ -
teoretyczne ilościowe udziały protonów	4	6	1	1	15
praktyczne ilościowe udziały protonów	4,18	5,98	0,60	0,60	15,00

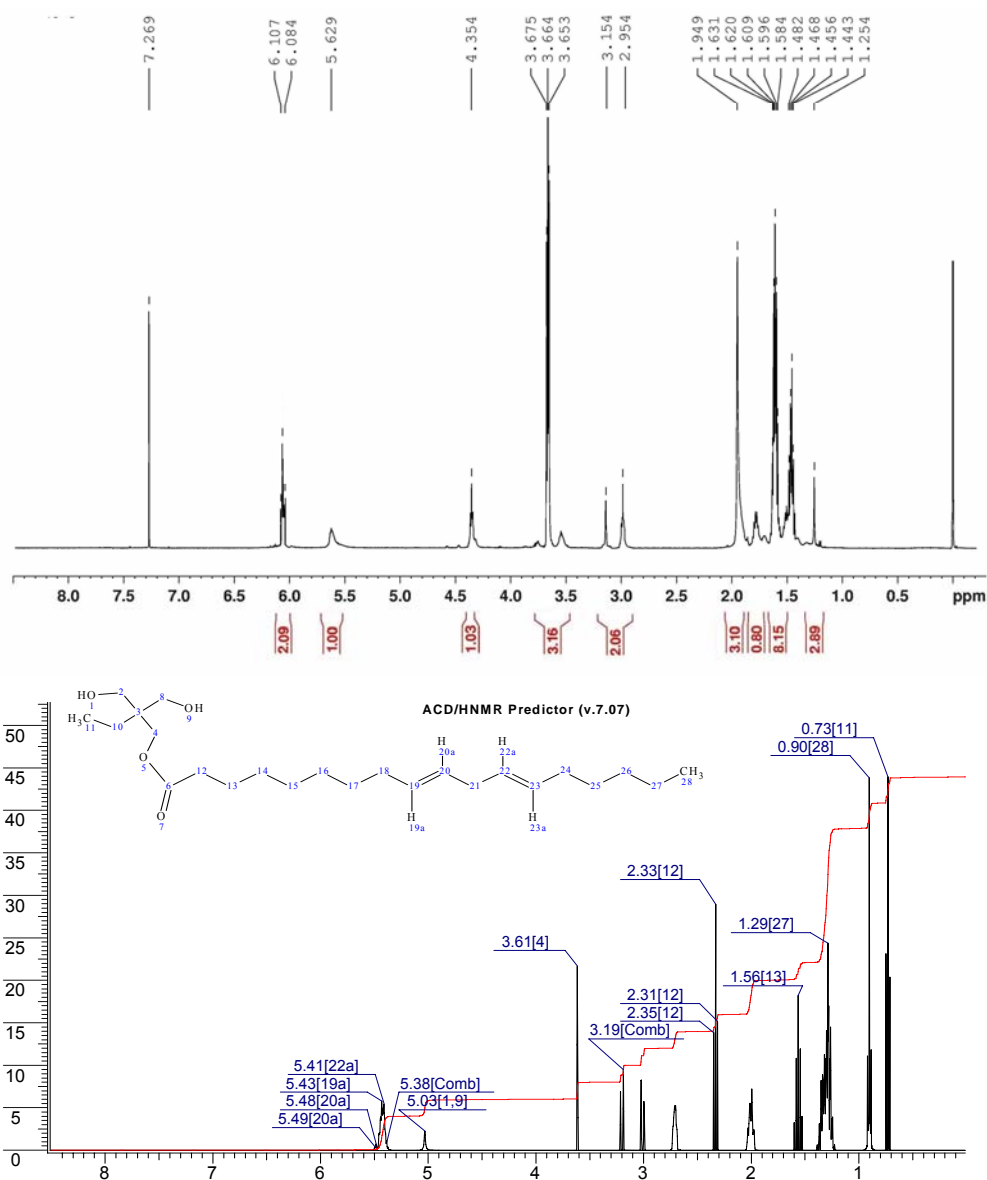


Rys. 42. Widmo ^1H NMR i symulacja dla estru DYSK

Na widmie ^1H NMR estru DYSK zaobserwowano sygnały o następujących wartościach przesunięć chemicznych δ : Ar-H : $\delta = 8,10$ [ppm]; $-(\text{O})-\text{CH}_2-$: $\delta = 4,17-4,01$ [ppm]; $-\text{CH}_2-(\text{OH})$: $\delta = 3,70-3,53$ [ppm]; $-\text{OH}$: $\delta = 2,58$ [ppm]; $-\text{CH}_2-$: $1,30; 0,89-0,87$ [ppm]; na widmie występują również sygnały pochodzące od rozpuszczalnika CDCl_3 : $\delta = 7,27$ [ppm]; oraz wzorca TMS : $\delta = 0,00$ [ppm]

W oparciu o krzywe całkowe na widmie obliczono ilościowe udziały poszczególnych protonów:

grupa	Ar-H	$-(\text{O})-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-(\text{OH})$	$-\text{OH}$	$-\text{CH}_2-$
teoretyczne ilościowe udziały protonów	1	4	4	2	12
praktyczne ilościowe udziały protonów	1,00	4,02	4,13	2,04	12,38

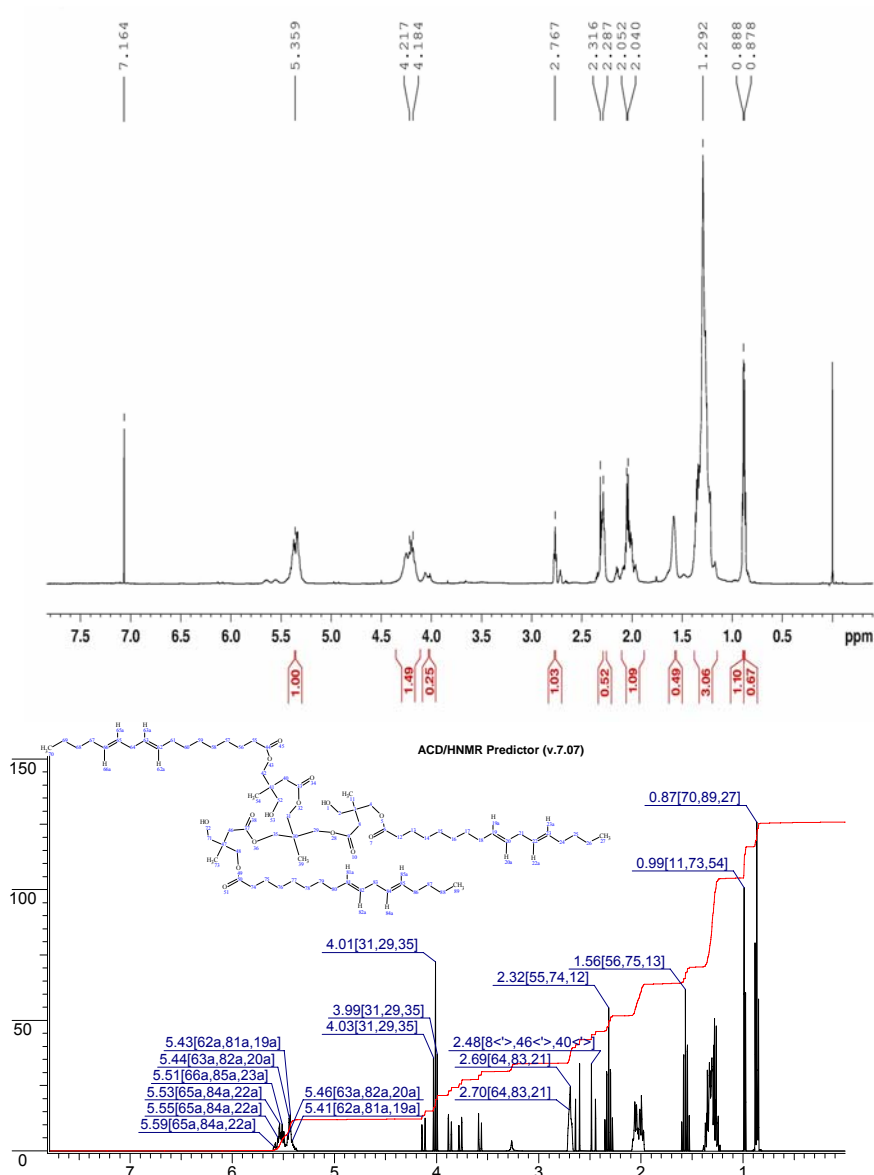


Rys. 43. Widmo ^1H NMR i symulacja dla estru TL32

Na widmie ^1H NMR estru TL32 zaobserwowano sygnały o następujących wartościach przesunięć chemicznych δ : $-\text{HC}=\text{CH}-$: $\delta = 6,10\text{-}6,08$ [ppm]; $-\text{OH}$: $\delta = 5,62$ [ppm]; $-(\text{O})-\text{CH}_2-$: $\delta = 4,35$ [ppm]; $-\text{CH}_2-(\text{OH})$: $\delta = 3,15\text{-}2,954$ [ppm]; $-\text{CH}_2-$: $\delta = 3,67\text{-}3,65$; $1,94\text{-}1,44$ [ppm]; $-\text{CH}_3$: $\delta = 1,25$ [ppm]; na widmie występują również sygnały pochodzące od rozpuszczalnika CDCl_3 : $\delta = 7,26$ [ppm]; oraz wzorca TMS : $\delta = 0,00$ [ppm];

W oparciu o krzywe całkowe na widmie obliczono ilościowe udziały poszczególnych protonów:

grupa	$-\text{HC}=\text{CH}-$	$-\text{OH}$	$-(\text{O})-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-(\text{OH})$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$
teoretyczne ilościowe udziały protonów	2	1	1	2	13	3
praktyczne ilościowe udziały protonów	2,09	1,00	1,03	2,06	12,5	2,89



Rys. 44. Widmo ^1H NMR i symulacja dla oligoestru HPTL32

Na widmie ^1H NMR oligoestru HPTL32 zaobserwowano sygnały o następujących wartościach przesunięć chemicznych δ : $-\text{HC}=\text{CH}-$: $\delta = 5,35$ [ppm]; $-(\text{O})-\text{CH}_2-$: $\delta = 4,21-4,18$ [ppm]; $-\text{OH}$: $\delta = 4,00$ [ppm]; $-\text{CH}_2-(\text{OH})$: $\delta = 2,31-2,28$ [ppm]; $-\text{CH}_2-$: $\delta = 2,76$; $2,05-2,04$; $1,29$ [ppm]; $-\text{CH}_3$: $\delta = 0,88-0,87$ [ppm]; na widmie występują również sygnały pochodzące od rozpuszczalnika CDCl_3 : $\delta = 7,16$ [ppm]; oraz wzorca TMS : $\delta = 0,00$ [ppm];

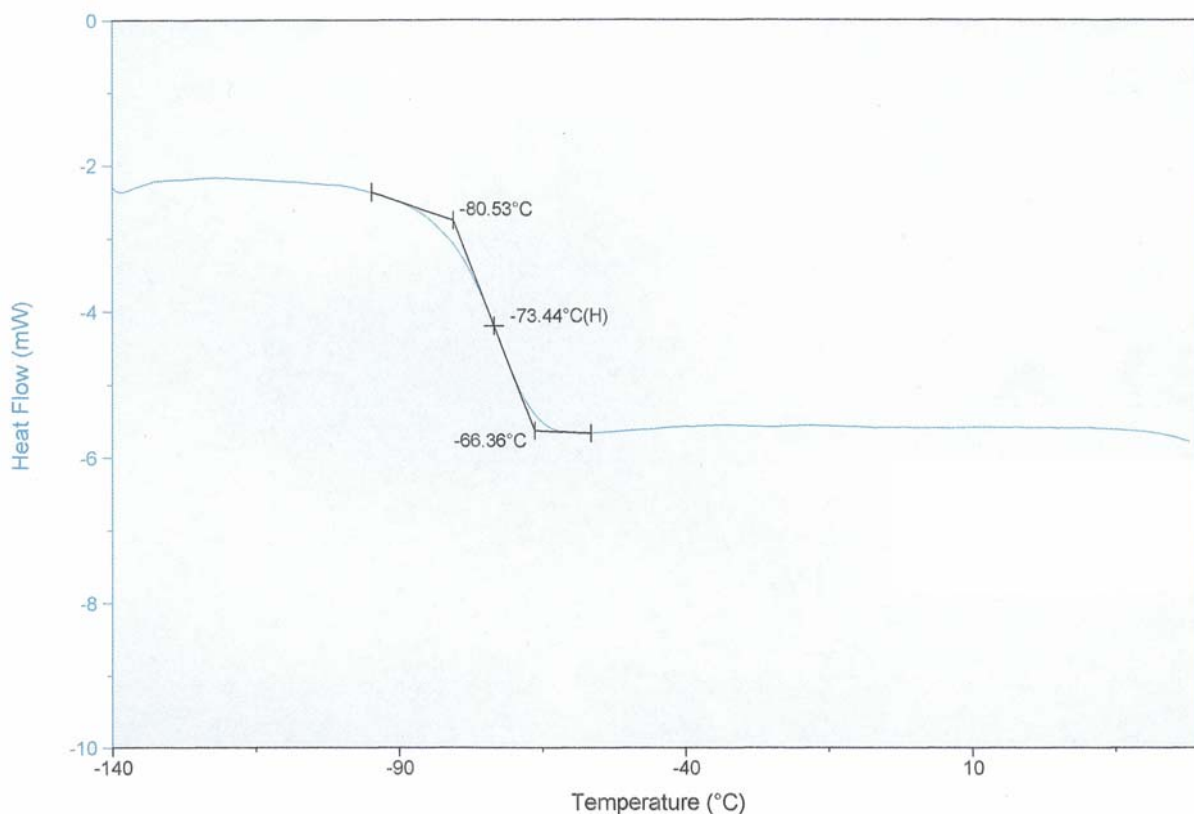
W oparciu o krzywe całkowe na widmie obliczono ilościowe udziały poszczególnych protonów:

grupa	$-\text{HC}=\text{CH}-$	$(\text{O})-\text{CH}_2-$	$-\text{OH}-$	$-\text{CH}_2-(\text{OH})$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$
teoretyczne ilościowe udziały protonów	4	6	1	1	18	7
praktyczne ilościowe udziały protonów	4,00	5,96	1,00	1,04	18,56	7,08

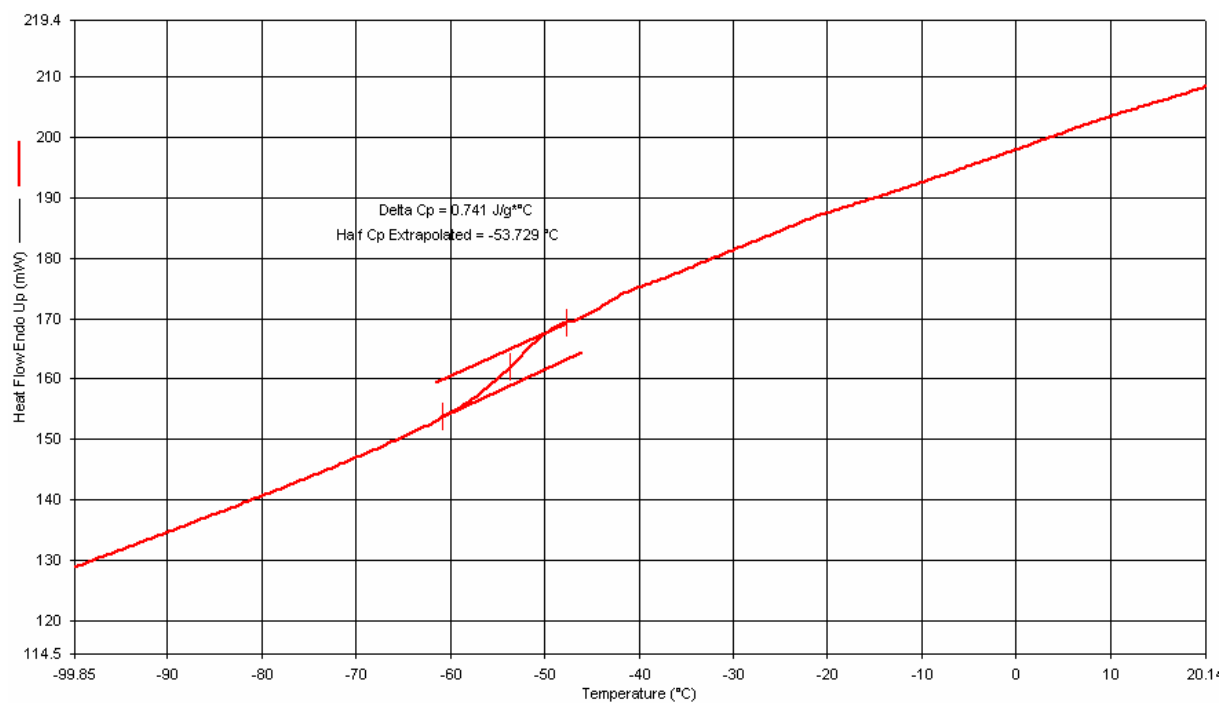
Mała różnica wartości teoretycznych i praktycznych udziałów poszczególnych protonów w badanych związkach oraz duża zgodność otrzymanych widm ^1H NMR z widmami symulowanymi estrów i oligoestrów może świadczyć o otrzymaniu estrów i oligoestrów o zakładanej budowie [4-7, 157].

4.4. Oznaczanie temperatury zeszklenia estrów i oligoestrów metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).

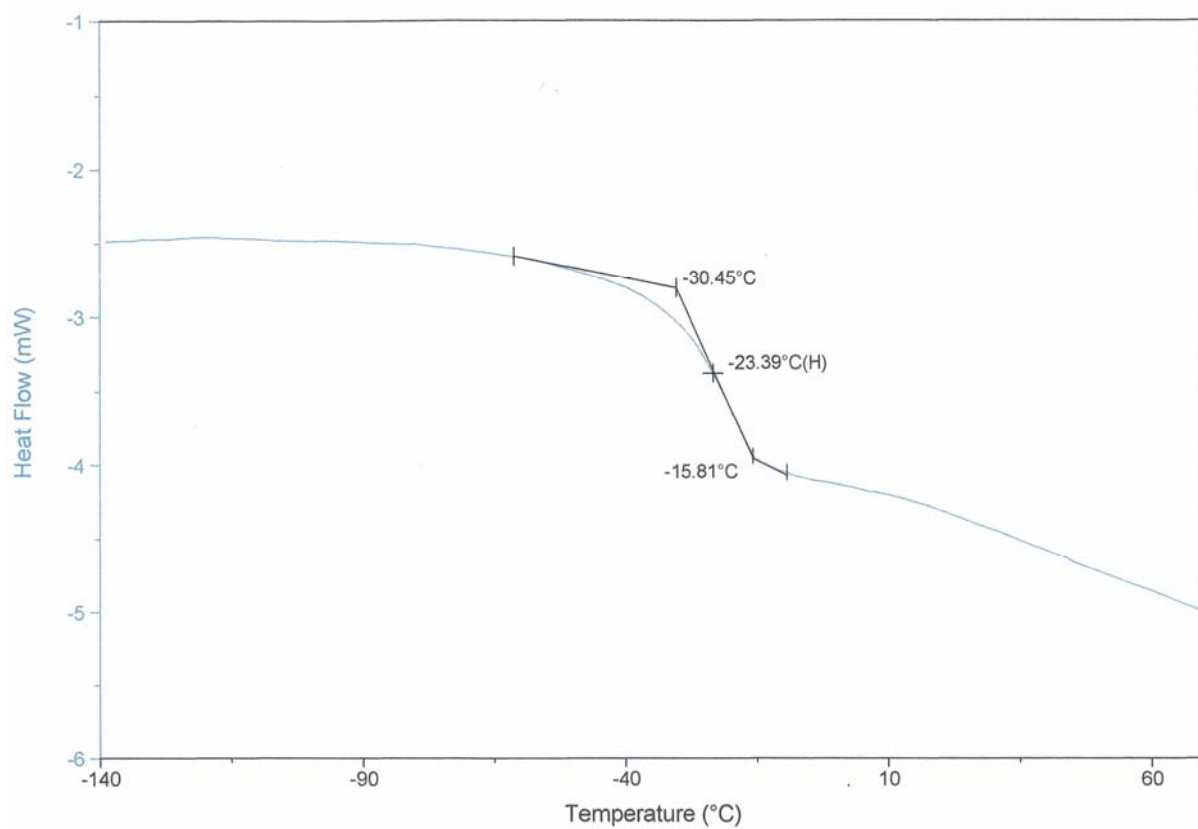
Syntezerowane estry i oligoestry w temperaturze pokojowej są substancjami ciekłymi o dużej lepkości i nie wykazują tendencji do krystalizacji. Takie substancje przy ich chłodzeniu przechodzą w stan szklisty. Temperaturę tego przejścia określa się jako temperaturę zeszklenia T_g . Wyznaczenie tej temperatury jest istotne dla określenia zakresu temperaturowego w którym prowadzone będą badania relaksacyjne. Analiza DSC otrzymanych związków modelowych pozwoliła na określenie temperatury zeszklenia (T_g). Otrzymane termogramy przedstawiono na rysunkach 45 - 54.



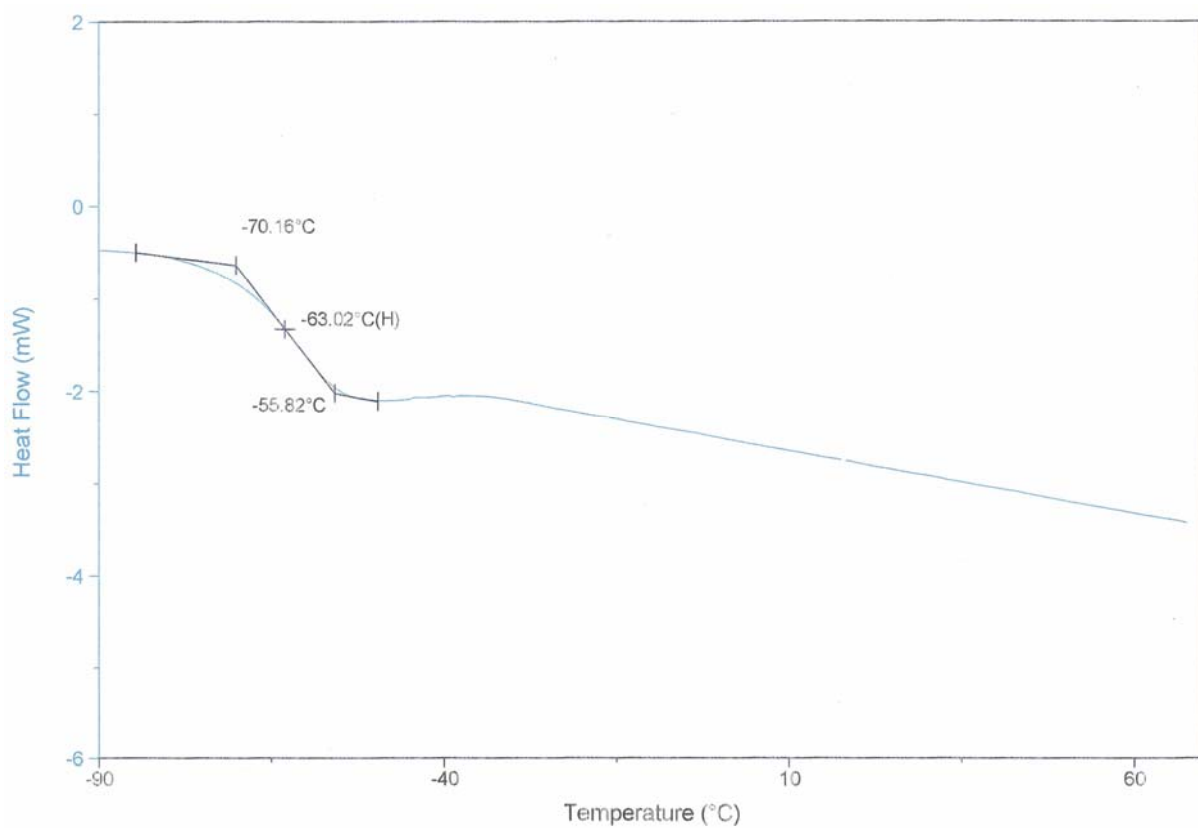
Rys. 45. Termogram DSC estru GEBF.



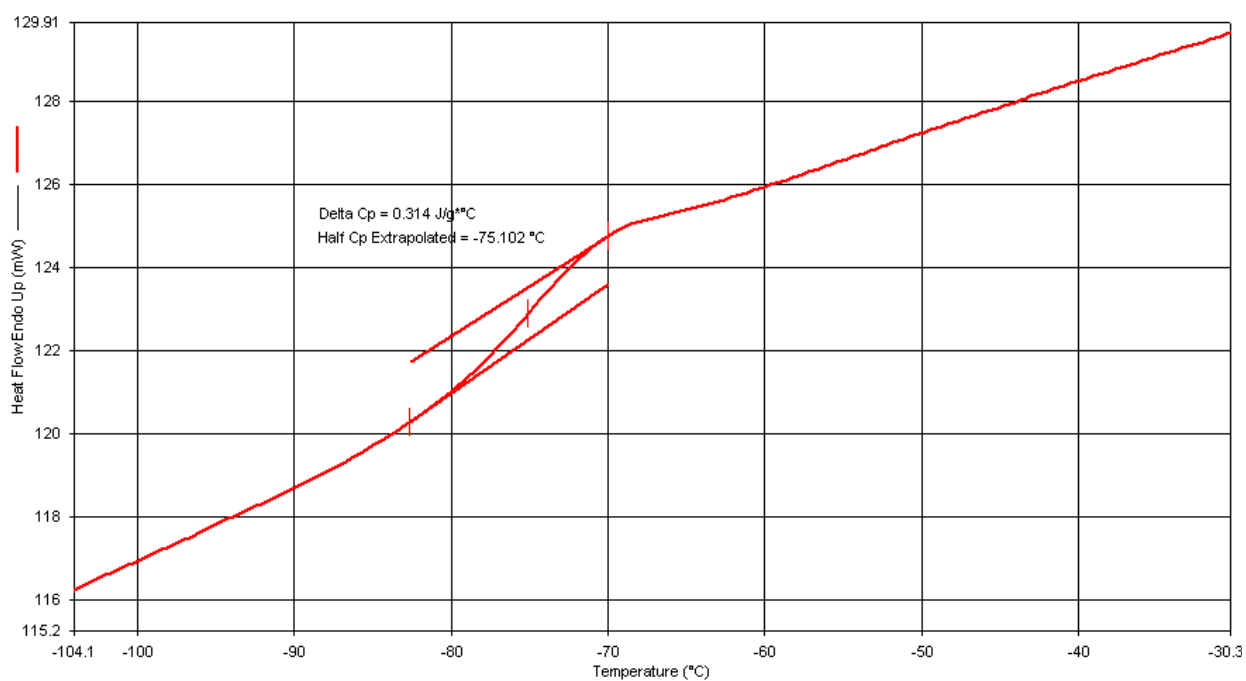
Rys. 46. Termogram DSC estru 5MBF.



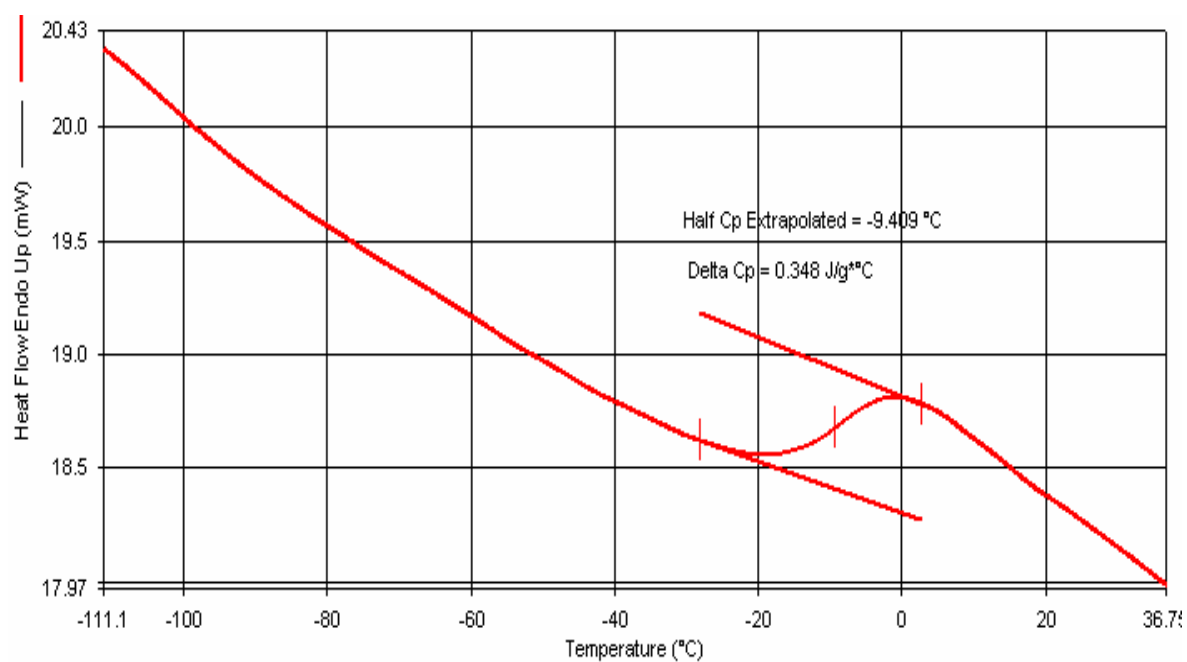
Rys. 47. Termogram DSC estru G12PBF.



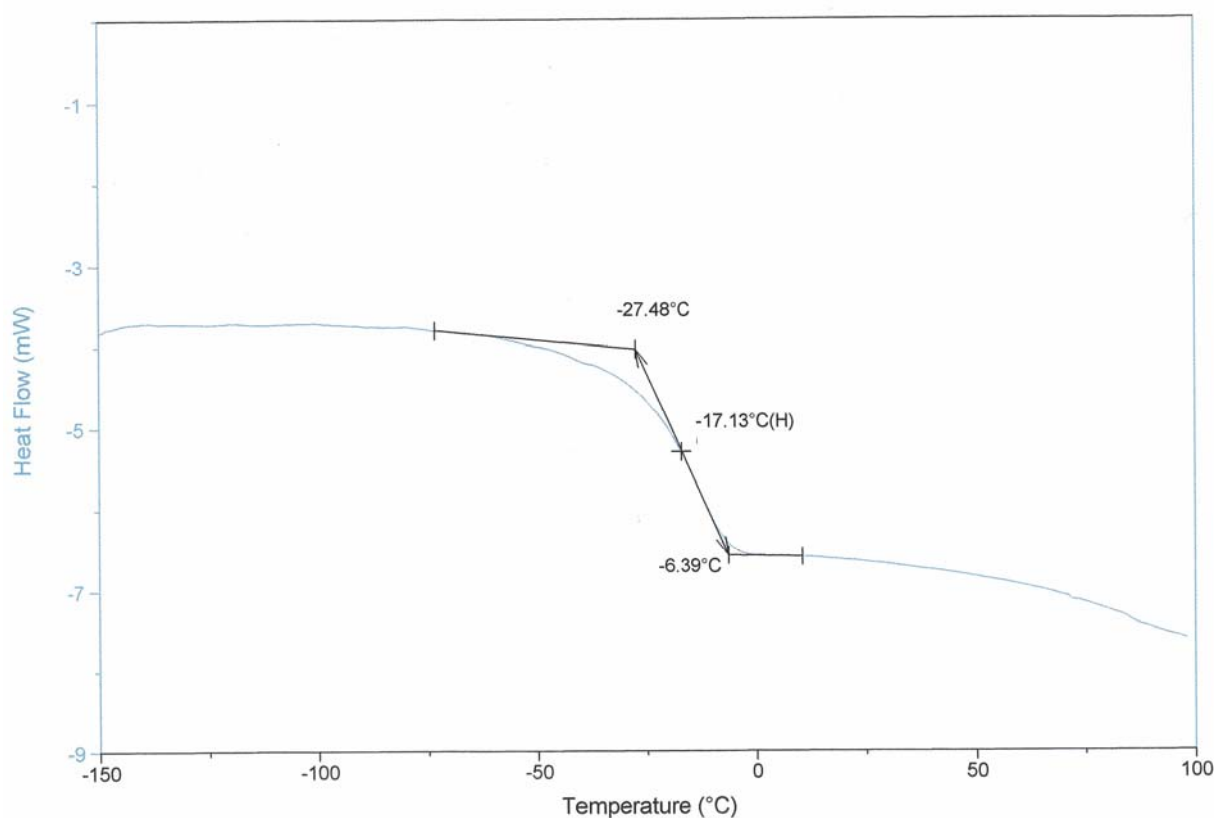
Rys. 48. Termogram DSC estru TL32.



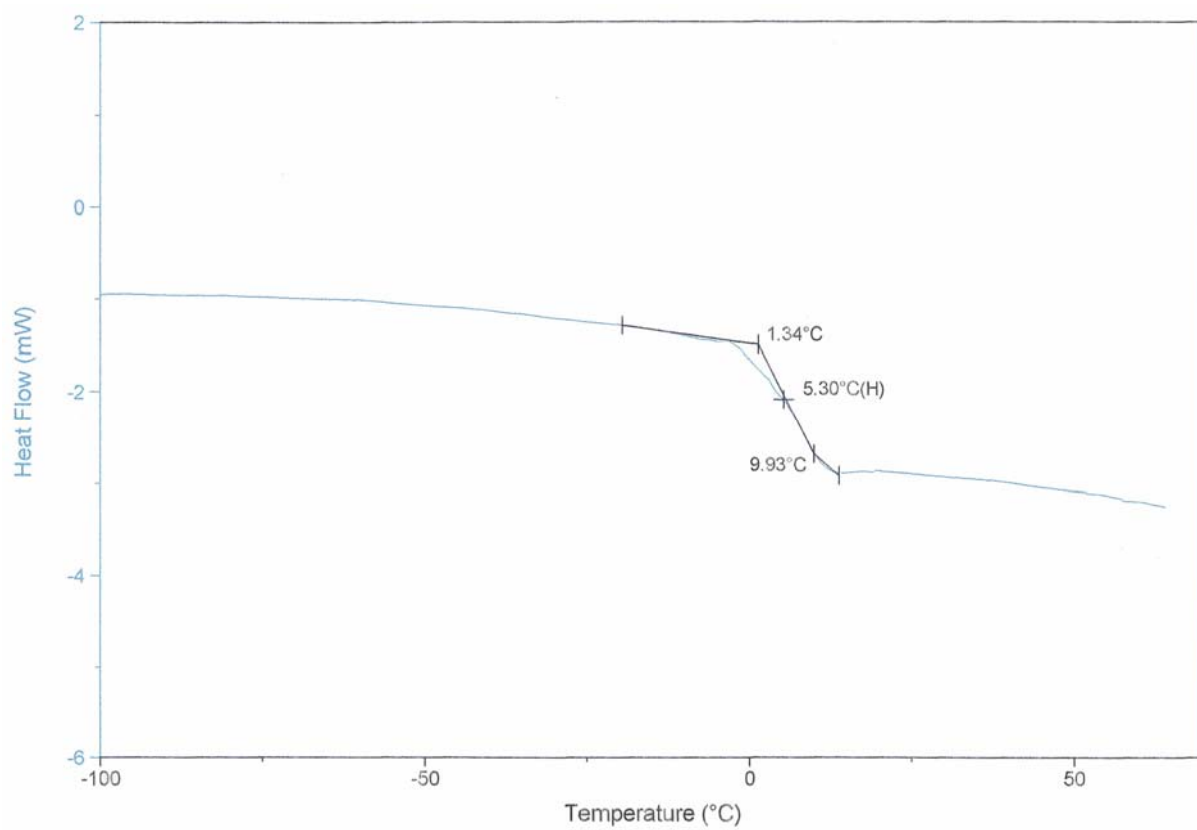
Rys. 49. Termogram DSC estru DYSK.



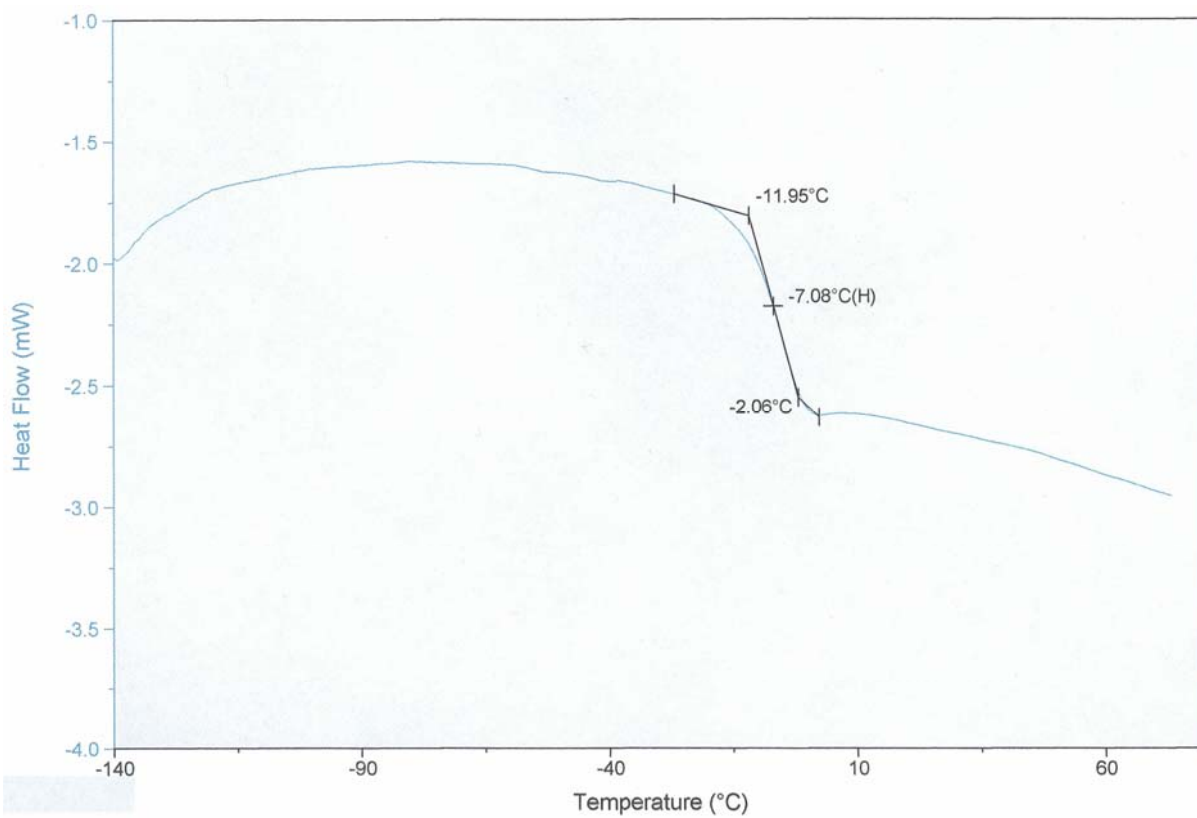
Rys. 50. Termogram DSC oligoestru HPTL32



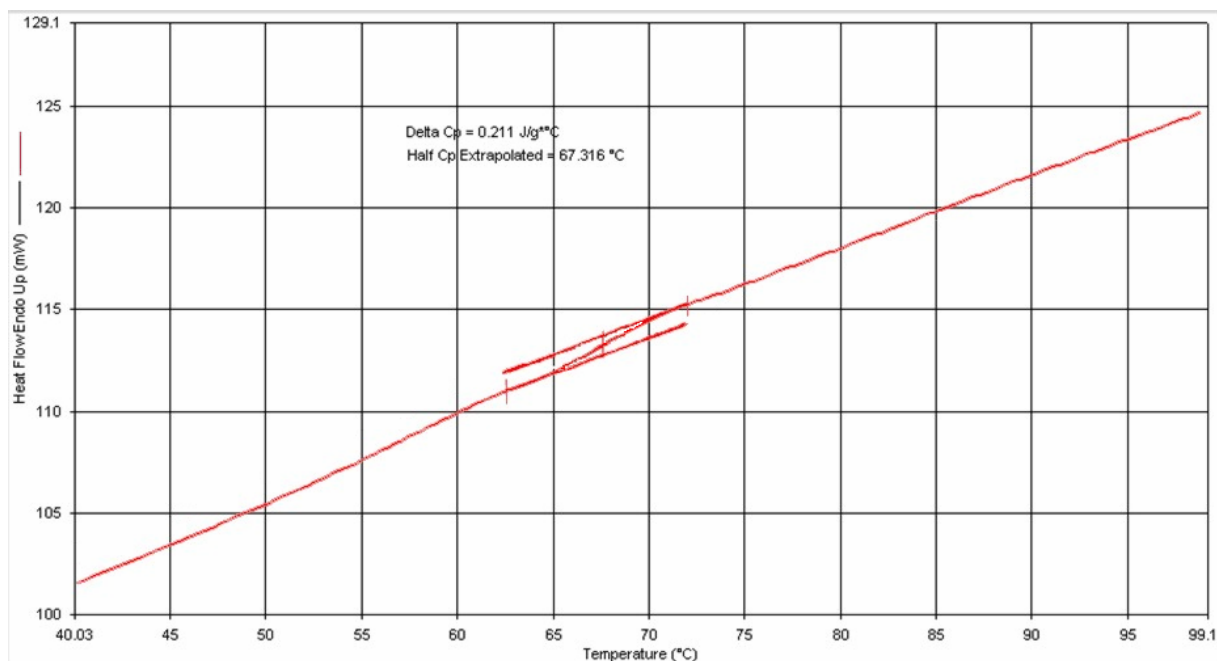
Rys. 51. Termogram DSC estru GPBF5.



Rys. 52. Termogram DSC estru BFGEBF.



Rys. 53. Termogram DSC oligoestru ZW.



Rys. 54. Termogram DSC oligoestru usieciowanego ZW 30.

Na podstawie analizy otrzymanych termogramów DSC (rys. 45–54), korzystając z oprogramowania komputerowego aparatu, wyznaczono temperatury zeszklenia syntezowanych estrów i oligoestrów oraz usieciowanego oligoestru ZW30. Dla wszystkich badanych oligoestrów na termogramach zauważono tylko efekty cieplne związane z przejściem ze stanu plastycznego do szklistego (temperaturę zeszklenia T_g).

Wartości T_g badanych oligoestrów wyznaczone z termogramów DSC posłużyły do wyznaczenia zakresu temperaturowego badań relaksacyjnych. Na podstawie wyników badań relaksacyjnych również wyznaczono wartości T_g . Wartość T_g z widma DMTA wyznaczono dla pomiaru przy częstotliwości 1 Hz dla czoła piku modułu sztywności E' [125, 126]. Wartość T_g w badaniach metodą spektroskopii dielektrycznej wyznaczono z zależność urojonej składowej przenikalności dielektrycznej (ϵ'') od temperatury dla pomiaru przy częstotliwości 1 Hz odczytując temperaturę przy maksimum piku ϵ'' [158]. Wartości temperatury zeszklenia zebrano w Tabeli 13.

Tabela 13. Wartości T_g otrzymanych estrów, oligoestrów i produktu usieciowanego ZW30 wyznaczone różnymi metodami.

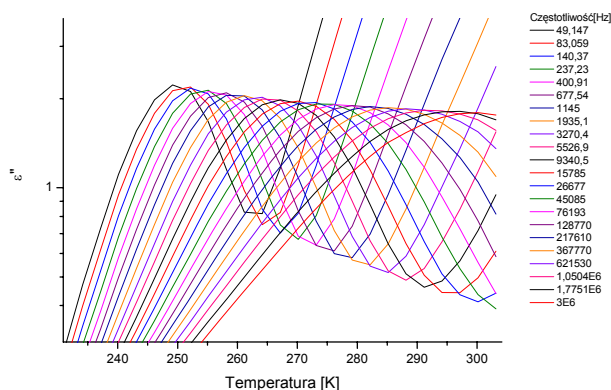
Nazwa próbki	Temperatura zeszklenia T_g [K] wyznaczona metodą kalorymetryczną DSC	Temperatura zeszklenia T_g [K] wyznaczona metodą spektroskopii dielektrycznej	Temperatura zeszklenia T_g [K] wyznaczona metodą spektroskopii DMTA
GEBF	199,7	-----	220,7
G12PBF	249,8	248,7	267,5
5MBF	219,4	201,5	229,3
DYSK	198,1	187,6	188,1
TL32	210,1	208,1	207,1
HP TL32	263,9	213,1	210,4
GPBF5	256,0	210,0	278,1
BFGEBF	287,5	-----	286,2
ZW	266,1	270,9	279,5
ZW 30	340,5	-----	351,0

Można zauważyć, że wartości temperatury zeszklenia wyznaczone różnymi metodami dla estrów i oligoestrów GEBF, 5MBF, HPTL32, GPBF5 różnią się od siebie (Tabela 13). Różnice wartości T_g mogą wynikać z faktu wykonania pomiarów w różnych warunkach na poszczególnych aparatach pomiarowych (masa próbki, szybkość ogrzewania lub chłodzenia, rodzaju stosowanej w pomiarach energii).

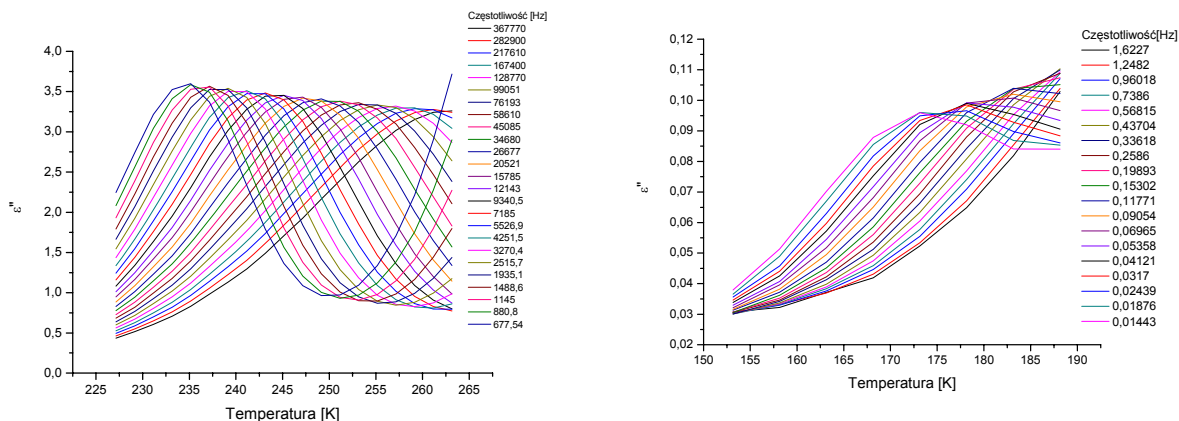
Zauważono, że dla oligoestru usieciowanego ZW30 wartość T_g jest najwyższa. Dla oligoestrów z dużą ilością łańcuchów alifatycznych w cząsteczce wartość T_g jest najniższa (HP TL32, DYSK, GEBF, TL32). Dla związków o podobnej budowie wartości T_g są do siebie zbliżone (GPBF5, G12PBF).

4.5. Analiza widm relaksacyjnych syntezowanych estrów i oligoestrów, otrzymanych w badaniach dielektrycznych.

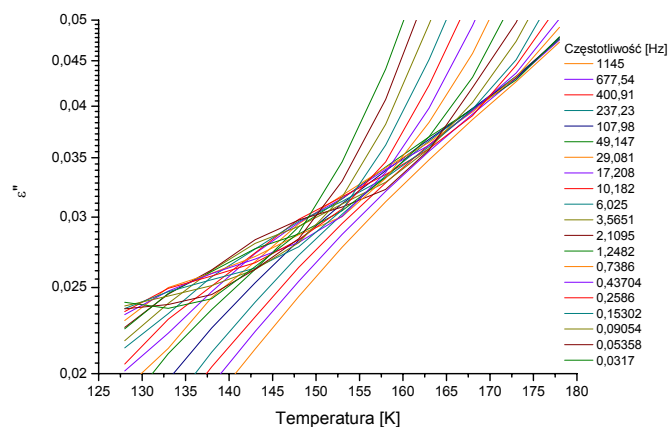
W trakcie analizy dielektrycznej syntezowanych próbek mierzono składową rzeczywistą ε' i urojoną ε'' przenikalności dielektrycznej. Pomiary obu składowych przenikalności, dyspersji i absorpcji dielektrycznej prowadzono w zakresie częstości od $1 \cdot 10^{-2}$ Hz do $1 \cdot 10^6$ Hz. Uzyskane widma przedstawiono na rysunkach 55-61.



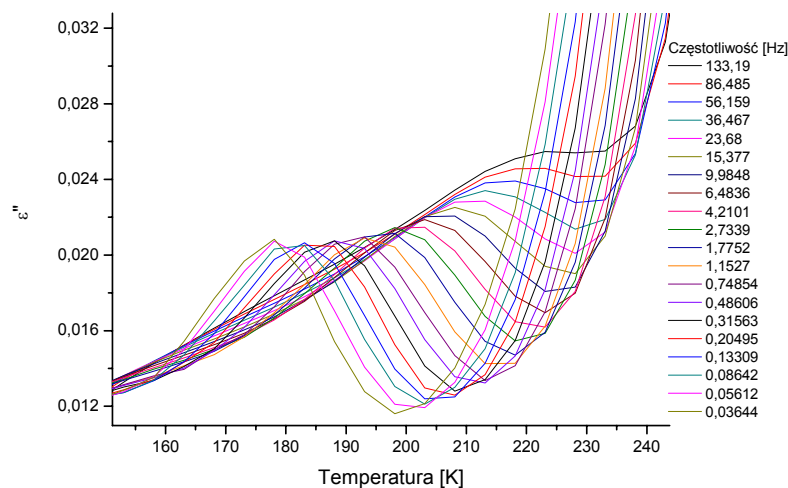
Rys. 55. Zależność urojonej składowej przenikalności dielektrycznej ε'' od temperatury dla estru G12PBF – proces α -relaksacji.



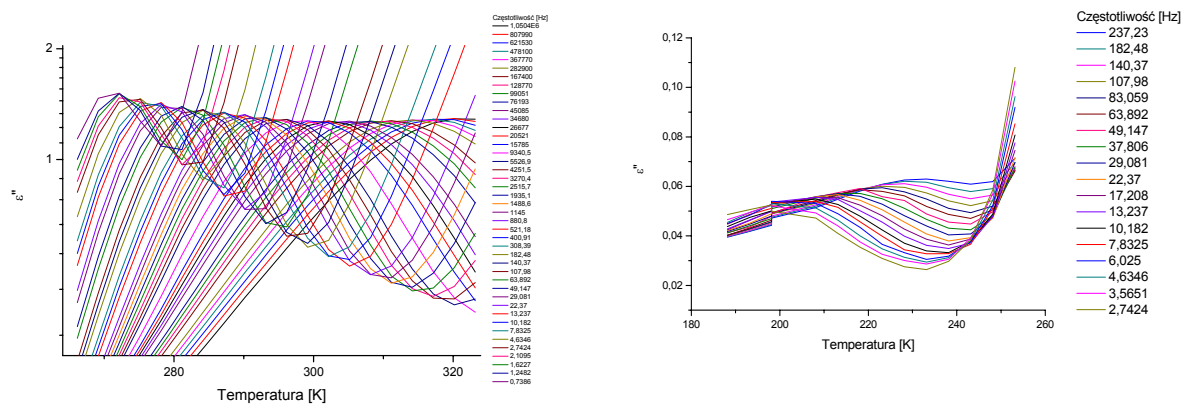
Rys. 56a. Zależność urojonej składowej przenikalności dielektrycznej ε'' od temperatury dla estru 5MBF – proces α i β -relaksacji.



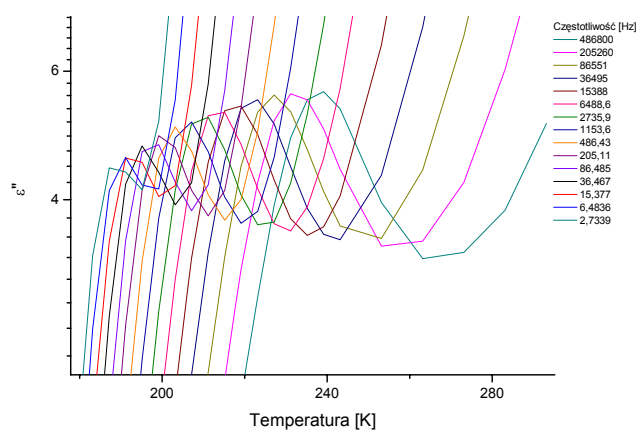
Rys. 56b. Zależność urojonej składowej przenikalności dielektrycznej ε'' od temperatury dla estru 5MBF – proces β' -relaksacji.



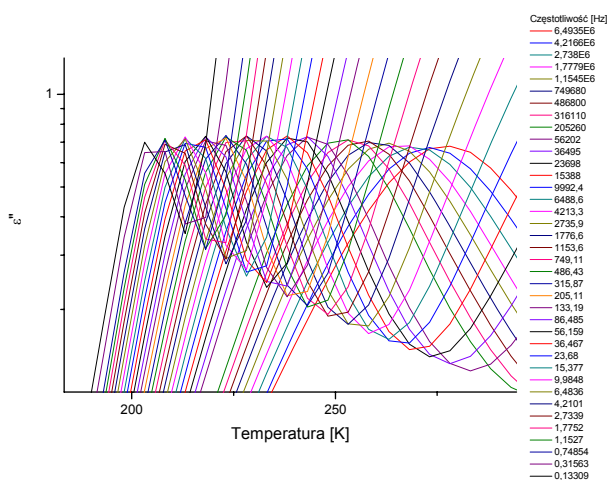
Rys. 57. Zależność urojonej składowej przenikalności dielektrycznej ε'' od temperatury dla oligoestr 5MBF – proces β -relaksacji.



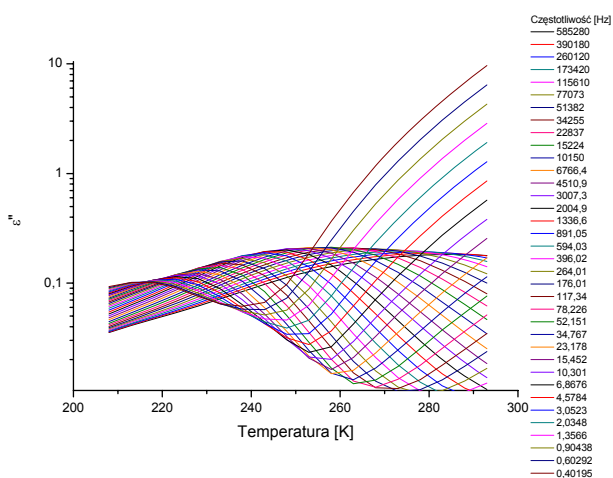
Rys. 58. Zależność urojonej składowej przenikalności dielektrycznej ε'' od temperatury dla oligoestr ZW – proces α i β -relaksacji.



Rys. 59. Zależność urojonej składowej przenikalności dielektrycznej ϵ'' od temperatury dla estru DYSK – proces β -relaksacji.



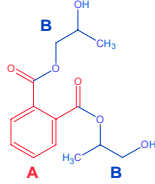
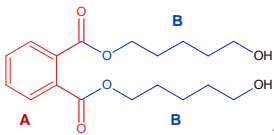
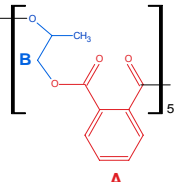
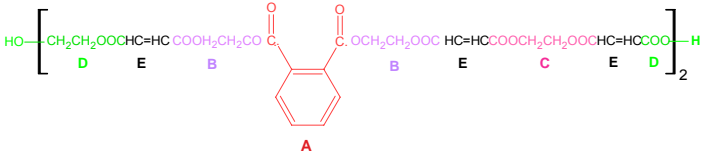
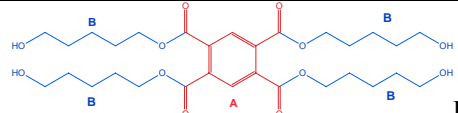
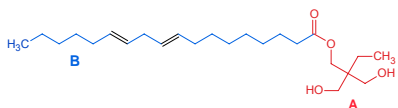
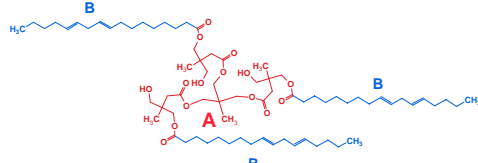
Rys. 60. Zależność urojonej składowej przenikalności dielektrycznej ϵ'' od temperatury dla estru TL32 – proces α -relaksacji.



Rys. 61. Zależność urojonej składowej przenikalności dielektrycznej ϵ'' od temperatury dla oligoestru HPTL32 – proces α -relaksacji.

Badania przebiegu procesów relaksacyjnych syntezowanych estrów i oligoestrów metodą spektroskopii dielektrycznej pozwalają stwierdzić występowanie procesów α , β i β' -relaksacji w zakresie stosowanych częstotliwości i temperatur pomiarów. Ruchy molekularne odpowiednich fragmentów cząsteczek lub ruchu całej cząsteczki (prawdopodobnie obrotowe), wywołane przez zewnętrzne bodźce, zanikają po ich ustąpieniu w procesach relaksacyjnych. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań oraz studiów literaturowych przebieg obserwowanych procesów relaksacyjnych przypisano ruchom odpowiednich fragmentów badanych oligoestrów (Tabela 14) [12, 106, 108, 109, 114, 159-162].

Tabela 14. Fragmenty poszczególnych oligoestrów odpowiedzialne prawdopodobnie za obserwowane procesy relaksacyjne w analizie spektroskopii dielektrycznej.

Wzór oligoestru i nazwa skrócona	Opis prawdopodobnych fragmentów odpowiedzialnych z procesy relaksacyjne	Rys.
 <p>G12PBF</p>	Proces α -relaksacji związany z ruchem (prawdopodobnie obrotowym) całej cząsteczki;	55
 <p>5MBF</p>	Proces α -relaksacji związany z ruchem (prawdopodobnie obrotowym) całej cząsteczki; Proces β -relaksacji związany z ruchami molekularnymi prawdopodobnie fragmentów B lub fragmentów A cząsteczki lub tych fragmentów względem siebie; Proces β' -relaksacji związany prawdopodobnie z ruchami molekularnymi końcowych grup OH	56 a, b
 <p>GPBF5</p>	Proces β -relaksacji związany z ruchami molekularnymi fragmentów A, B, AB lub dłuższych oligoestru lub ruchów tych fragmentów względem siebie;	57
 <p>ZW</p>	Proces α -relaksacji związany prawdopodobnie z ruchami molekularnymi fragmentów BAB, BABEC, BABECED lub BECEDEB oligoestru albo całej cząsteczki; Proces β -relaksacji związany prawdopodobnie z ruchami molekularnymi fragmentów oligoestru lub fragmentów między wiązaniami krotnymi;	58
 <p>Dysk</p>	Proces β -relaksacji związany z ruchami molekularnymi fragmentu B, lub wzajemnymi ruchami rdzenia A i fragmentów B;	59
 <p>TL32</p>	Proces α -relaksacji związany z ruchem (prawdopodobnie obrotowym) całej cząsteczki; Proces β -relaksacji związany z ruchami molekularnymi fragmentów A lub B estru lub tych fragmentów względem siebie;	60
 <p>HPTL32</p>	Proces α -relaksacji związany z ruchem (prawdopodobnie obrotowym) całej cząsteczki;	61

Procesy α -relaksacji, obserwowane dla estrów 5MBF, G12PBF, TL32 oraz oligoestru HPTL32 związane są prawdopodobnie z ruchami obrotowymi całej cząsteczki. Może zastanawiać to, że ruch obrotowy całej cząsteczki obserwowany jest dla oligoestru

hiperrozgałęzionego (z założenia dendrycznego) HPTL32, a nie dla estru Dysk. Prawdopodobnie obserwujemy tutaj usztywniający wpływ pierścienia fenyłowego, który w przypadku estru Dysk uniemożliwia ruch molekularny całej cząsteczki. Takie usztywniające cząsteczkę elementy w oligoestrze HPTL32 występują w łańcuchach bocznych (sprężone wiązania krotne), jednak prawdopodobnie nie mają one wpływu na możliwości ruchów makromolekularnych całej cząsteczki, a szczególnie jej rdzenia. Usztywniający wpływ tych fragmentów oligoestru mógłby powodować występowanie ruchów molekularnych związanych z procesami β -relaksacji, jednak w warunkach prowadzenia badań takich procesów nie zaobserwowano.

Procesy β -relaksacji obserwowane dla estrów 5MBF, TL32 oraz Dysk związane są prawdopodobnie z ruchami molekularnymi fragmentów alifatycznych tych cząsteczek (B-zaznaczone na niebiesko) (Tabela 14). Proces β -relaksacji obserwowany dla estru Dysk i 5MBF można również zinterpretować jako przemieszczanie się względem siebie fragmentów B i rdzenia A estrów.

Procesy β -relaksacji oligoestru GPBF5 prawdopodobnie związane są z ruchami molekularnymi fragmentów A, B, AB lub dłuższych oligoestru lub ruchami fragmentów A i B, A i AB lub B i AB względem siebie (Tabela 14). Brak procesu α -relaksacji na widmie tego oligoestru może świadczyć o tym, że oligoester zbudowany z krótkiego fragmentu elastycznego (reszta propylowa) i fragmentu sztywnego (reszta bezwodnika fiałowego) ma prawdopodobnie długość konturową mniejszą od długości segmentu Kuhna i ruchów związanych z ruchami tych segmentów nie obserwuje się lub ze względu na swą budowę (w cząsteczce jest 5 pierścieni fenyłowych usztywniających cząsteczkę) rotacja całej cząstki nie jest możliwa w warunkach prowadzenia eksperymentu.

Bardzo trudna jest interpretacja wyników badań relaksacyjnych oligoestru ZW. Proces α -relaksacji związany może być z ruchami molekularnymi fragmentów BAB, BABEC, BABECED lub BECEDEB oligoestru lub ruchem całej cząsteczki oligoestru (Tabela 14). Najbardziej prawdopodobne jest, że są to ruchy fragmentów oligoestru między pierścieniami fenyłowymi usztywniającymi makrocząsteczkę. Fragment alifatyczny tego oligoestru może mieć długość odpowiednią dla segmentu Kuhna. W takim przypadku proces β -relaksacji najprawdopodobniej związany mógłby być z ruchami pierścieni fenyłowych. Możliwe jest także, że proces ten związany jest z ruchami fragmentów oligoestru między wiązaniami krotnymi reszt bezwodnika maleinowego tego oligoestru.

Badania przebiegu procesów relaksacyjnych oligoestrów GEBF i BFGEBF nie przeprowadzono ze względu na ich wysoką przewodność elektryczną, która przeszkadzała w pomiarach dielektrycznych. Badania przebiegu procesów relaksacyjnych podczas sieciowania oligoestrów HPTL32 i ZW30 nie przeprowadzono ze względu na brak kondensatora pomiarowego do pomiaru tego typu procesów.

4.5.1. Wyznaczanie czasów relaksacji procesów relaksacyjnych obserwowanych metodą spektroskopii dielektrycznej.

Czasy relaksacji wyznaczono automatycznie wykorzystując oprogramowanie: WinFit 2.8 i Win DETA 3.8 for Win95 dostarczone wraz z osprzętem przez firmę NOVOCONTROL. Metoda wyznaczania czasu relaksacji polegała na wstępnym dopasowaniu funkcji Havriliaka – Negami do pików absorpcyjnych ε'' [127, 163, 164]. Następnie z pochodnej urojonej ε'' składowej przenikalności dielektrycznej wyznacza się czas relaksacji jako współrzędną punktu, która określa miejsce gdzie pochodna ε'' przyjmuje wartość zero (Tabela 15).

Tabela 15. Zakresy czasów relaksacji dla procesów relaksacyjnych badanych oligoestrów metodą spektroskopii dielektrycznej.

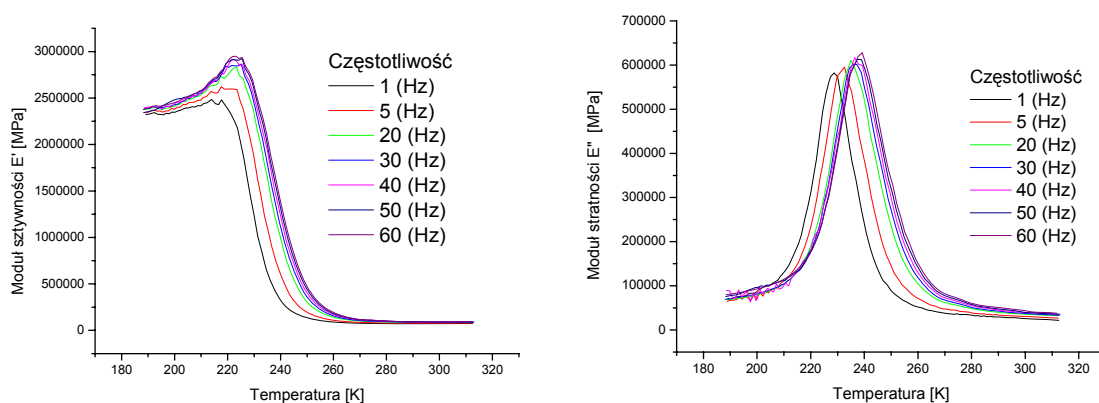
Relaksacja	Zakres czasu relaksacji dla poszczególnych procesów relaksacyjnych [s]	Przedział temperatur dla wyznaczonych czasów relaksacji [K]
Ester 5MBF		
τ_α	$1,53 \cdot 10^{-7} - 3,83$	267 – 209
τ_β	$4,71 \cdot 10^{-3} - 84,49$	203 – 158
$\tau_{\beta'}$	$3,94 \cdot 10^{-6} - 3,78 \cdot 10^{-1}$	203 – 128
Ester G12PBF		
τ_α	$7,52 \cdot 10^{-7} - 1,81$	320 – 230
Ester TL32		
τ_α	$3,38 \cdot 10^{-7} - 1,44$	300 – 200
Oligoester HPTL32		
τ_α	$4,39 \cdot 10^{-7} - 2,8$	288 – 208
Ester DYSK		
τ_β	$6,25 \cdot 10^{-3} - 38,52$	260 – 190
Oligoester GPBF5		
τ_β	$2,71 \cdot 10^{-4} - 1,95$	240 – 160
Oligoester ZW		
τ_α	$9,94 \cdot 10^{-7} - 1,1 \cdot 10^{-1}$	323 – 275
τ_β	$3,05 \cdot 10^{-4} - 2,32$	260 – 193

Procesy α -relaksacji zachodzą w wyższych temperaturach (209 – 320 K), procesy β i β' -relaksacji zachodzą w niższych temperaturach (128 – 209 K). Brak procesu α w niższych temperaturach, obserwowany dla niektórych oligoestrów, prawdopodobnie związany jest z zamrożeniem ruchu (rotacji) całej cząsteczki natomiast długość konturowa makrocząsteczki jest zbyt mała aby jej fragment odpowiadał segmentowi Kuhna odpowiedniego poliestru. Rozpiętość czasów relaksacji (10^{-7} – $8 \cdot 10^1$ [s]) wynika z szerokiego zakresu częstotliwości pomiaru (10^{-2} – 10^6 Hz). Długość cząsteczki nie ma wpływu na zmianę czasu relaksacji jednak ze wzrostem długości cząsteczki obniża się temperatura występowania poszczególnych procesów relaksacyjnych. W przypadku oligoestru G12PBF zaobserwowano proces α -relaksacji związany z rotacją całej cząsteczki w przeciwieństwie do oligoestru GPBF5 o podobnej budowie, w którym obserwowano tylko proces β -relaksacji. Prawdopodobnie jedynie 5 jednostek konstytucyjnych to za mało dla usztywnienia oligoestru na tyle, aby mogły się odbywać ruchy większych fragmentów makrocząsteczki, odpowiadających segmentowi Kuhna.

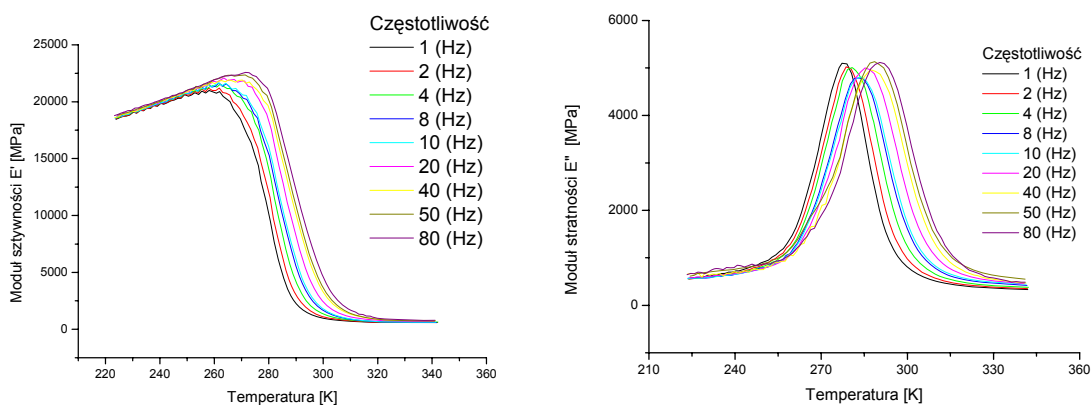
4.6. Analiza widm relaksacyjnych syntezowanych estrów i oligoestrów, otrzymanych w badaniach termomechanicznych DMTA.

Dla wszystkich estrów, oligoestrów i usieciowanych oligoestrów wykonano badania ich właściwości relaksacyjnych metodą DMTA.

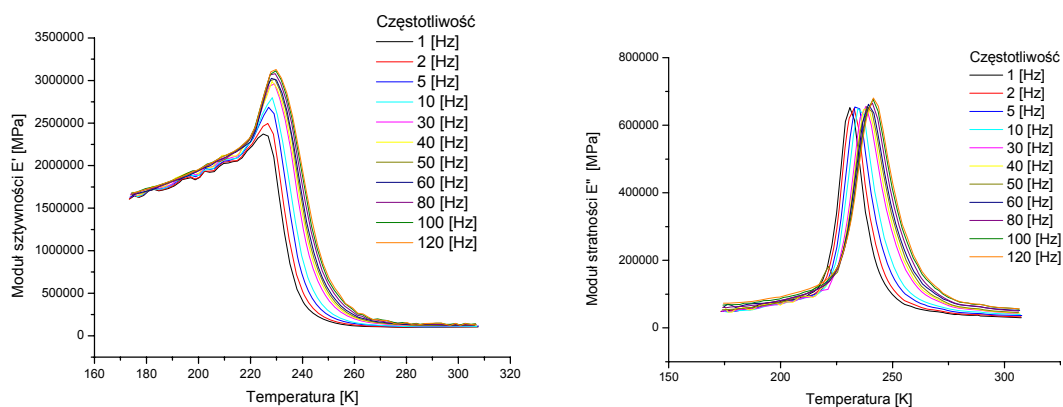
Badania syntezowanych oligoestrów metodą spektroskopii DMTA, jako jedną z metod analizy termicznej, prowadzono w celu określenia procesów relaksacyjnych zachodzących w otrzymanych modelowych estrach i oligoestrach. Badania wykonano w zakresie częstotliwości od 1 Hz do 120 Hz przy zmiennej temperaturze od 180 K do 350 K (rys. 62-73). Uzyskane wyniki porównano z wynikami badań procesów relaksacyjnych metodą spektroskopii dielektrycznej.



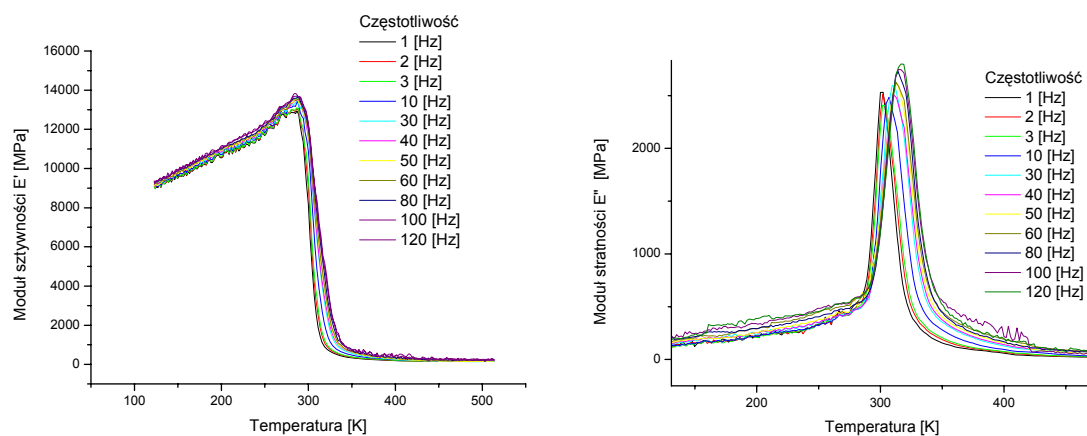
Rys. 62. Zależność modułu sztywności E' i modułu stratności E'' od temperatury dla estru GEBF – proces α -relaksacji.



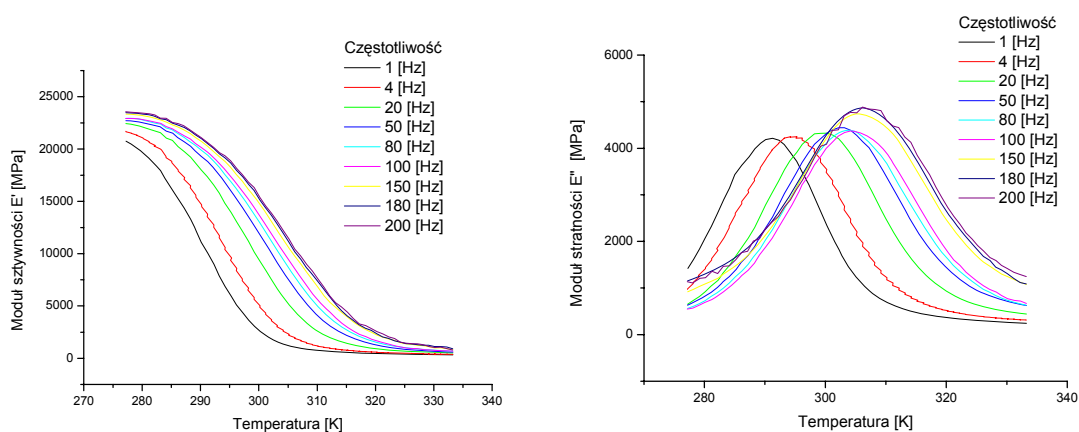
Rys. 63. Zależność modułu sztywności E' i modułu stratności E'' od temperatury dla estru G12PBF – proces α -relaksacji.



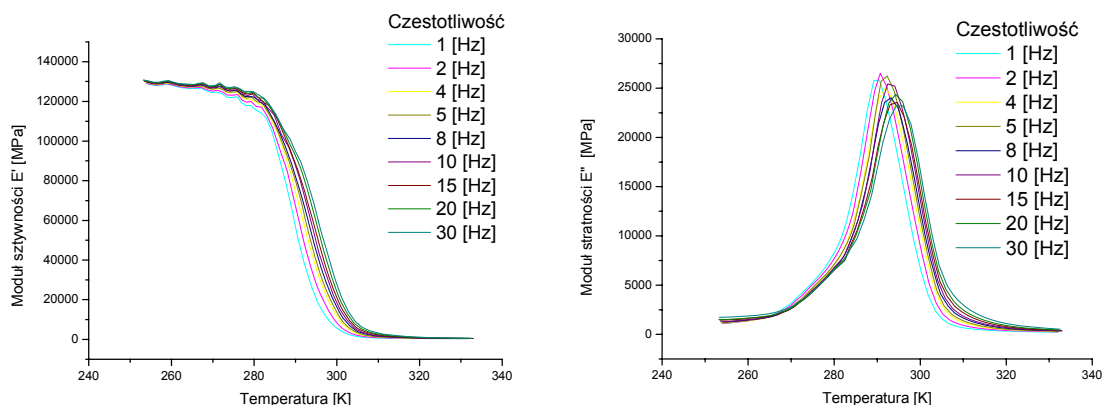
Rys. 64. Zależność modułu sztywności E' i modułu stratności E'' od temperatury dla estru 5MBF – proces α -relaksacji.



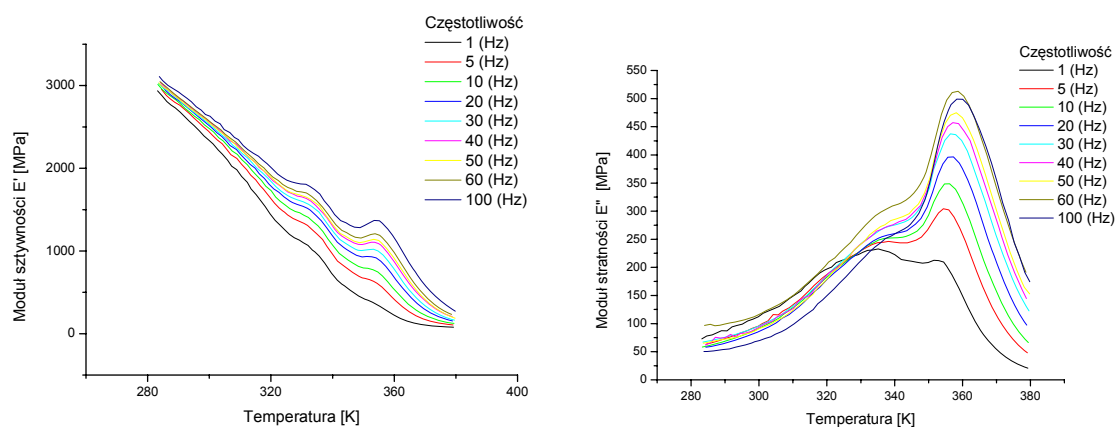
Rys. 65. Zależność modułu sztywności E' i modułu stratności E'' od temperatury dla oligoestru BFGEBF – proces α -relaksacji.



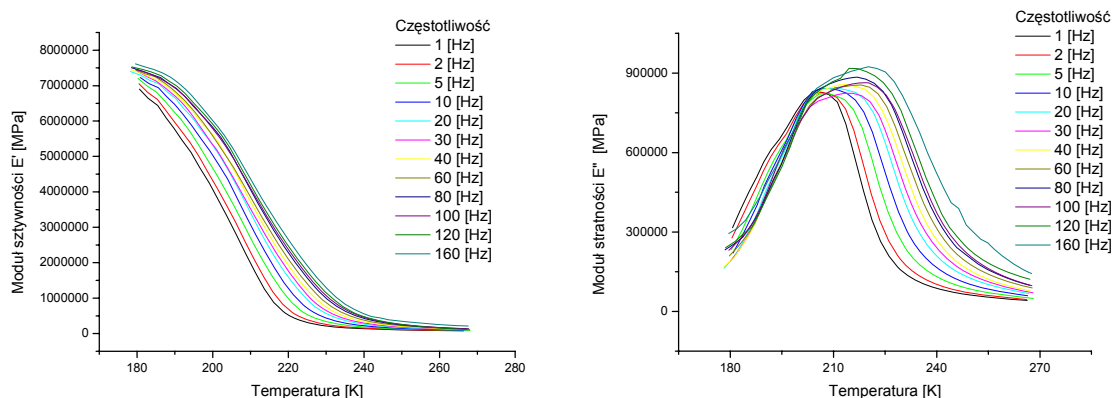
Rys. 66. Zależność modułu sztywności E' i modułu stratności E'' od temperatury dla oligoestru GPBF5 – proces α -relaksacji.



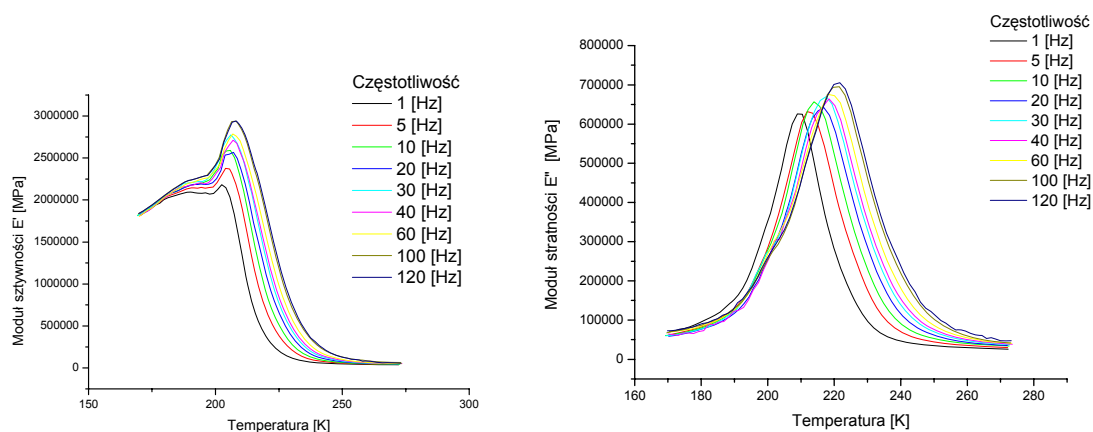
Rys. 67. Zależność modułu sztywności E' i modułu stratności E'' od temperatury dla oligoestru ZW – proces α -relaksacji.



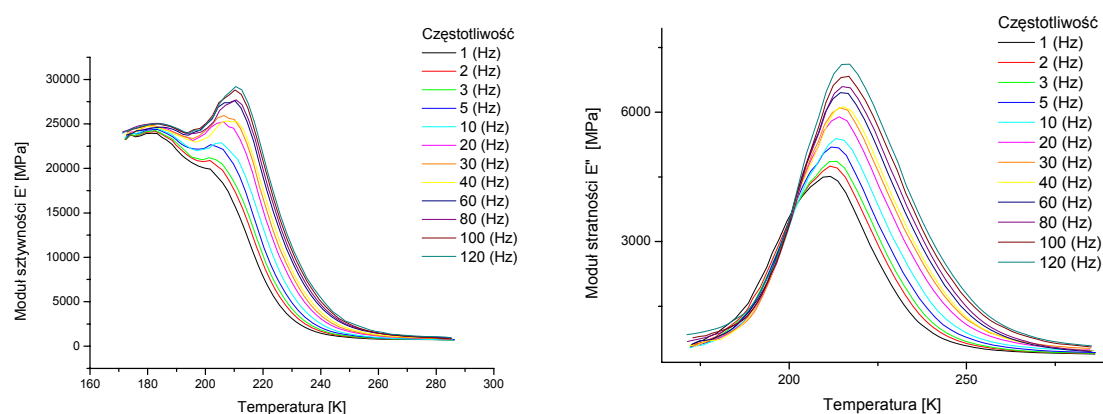
Rys. 68. Zależność modułu sztywności E' i modułu stratności E'' od temperatury dla oligoestru usieciowanego ZW30 – proces α i α' -relaksacji.



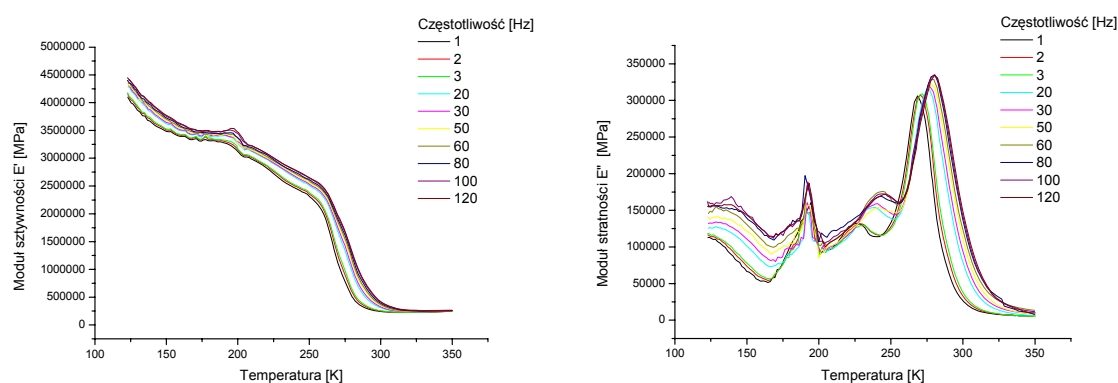
Rys. 69. Zależność modułu sztywności E' i modułu stratności E'' od temperatury dla estru DYSK – proces α -relaksacji.



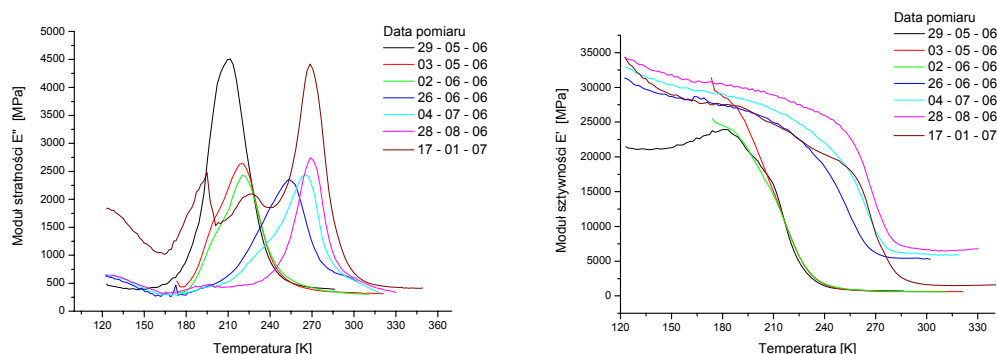
Rys. 70. Zależność modułu sztywności E' i modułu stratności E'' od temperatury dla estru TL32 – proces α -relaksacji.



Rys. 71. Zależność modułu sztywności E' i modułu stratności E'' od temperatury dla oligoestru HPTL32 – proces α -relaksacji.



Rys. 72. Zależność modułu sztywności E' i modułu stratności E'' od temperatury dla usieciowanego oligoestru HPTL32 – proces α i α' -relaksacji.



Rys. 73. Zmiany w czasie procesu sieciowania, zależności modułu sztywności E' i modułu stratności E'' od temperatury dla oligoestru HPTL32. Pomiar wykonano przy częstotliwości 1Hz. Procesy α -relaksacji i α' -relaksacji dla pomiaru z dnia 17-01-07

Wyniki przeprowadzonych badań relaksacyjnych metodą DMTA pokazały, że dla syntezowanych oligoestrów, w zależności od ich budowy, obserwowane są procesy jedynie α -relaksacji lub α - i α' -relaksacji. Każdy proces relaksacyjny wywołany zewnętrznym impulsem, który powoduje ruchy molekularne odpowiednich fragmentów cząsteczek lub rotację całej cząsteczki, ustaje po jakimś czasie, a czas procesu relaksacyjnego zależy od budowy badanej substancji. Fragmenty oligoestrów, które prawdopodobnie odpowiedzialne są za obserwowane procesy relaksacyjne w badanych związkach, przedstawiono w Tabeli 16.

Tabela 16. Fragmenty poszczególnych cząsteczek, których drgania lub rotacje prawdopodobnie odpowiedzialne są za obserwowane procesy relaksacyjne. Wyniki badań DMTA.

Wzór oligoestru i nazwa skrócona	Opis prawdopodobnych fragmentów odpowiedzialnych z procesy relaksacyjne	Rys.
<p>GEBF</p>	Proces α -relaksacji związany z ruchem (prawdopodobnie obrotowym) całej cząsteczki;	62
<p>G12PBF</p>	Proces α -relaksacji związany z ruchem (prawdopodobnie obrotowym) całej cząsteczki;	63
<p>5MBF</p>	Proces α -relaksacji związany z ruchem (prawdopodobnie obrotowym) całej cząsteczki;	64
<p>BFGEBF</p>	Proces α -relaksacji związany z ruchem (prawdopodobnie obrotowym) całej cząsteczki lub grup A wokół grupy B	65
<p>Dysk</p>	Proces α -relaksacji związany z ruchem (prawdopodobnie obrotowym) całej cząsteczki lub ruchami molekularnymi prawdopodobnie fragmentów B lub fragmentu A lub tych fragmentów względem siebie;	69
<p>TL32</p>	Proces α -relaksacji związany z ruchem (prawdopodobnie obrotowym) całej cząsteczki;	70
<p>HPTL32</p>	Proces α -relaksacji związany z ruchem (prawdopodobnie obrotowym) grup B wokół fragmentu A stanowiącego rdzeń oligoestru;	71
<p>Usieciany tlenem z powietrza oligoester</p> <p>HPTL32</p>	Proces α -relaksacji związany z ruchami fragmentu A stanowiący rdzeń wewnętrzny oligoestru i odcinków fragmentów B do wiązań podwójnych; Proces α' -relaksacji związany z drganiami nie usztywnionego mostkami tlenowymi fragmentu łańcucha alifatycznego;	72
<p>GPBF5</p>	Proces α -relaksacji związany z ruchem (prawdopodobnie obrotowym) grupy B lub A lub możliwości rotacji całego fragmentu stanowiącego jednostkę konstytucyjną oligoestru;	66
<p>ZW</p>	Proces α -relaksacji związany prawdopodobnie z ruchami molekularnymi fragmentów BAB, BABEC lub BECEDEB, fragmentu oligoestru albo całej cząsteczki;	67
<p>ZW30</p> <p>(sieciowany styrenen oligoester ZW)</p>	Proces α -relaksacji związany z ruchami molekularnymi fragmentów BAB, BABEC, BECEDEB jak na rysunku wyżej; Proces α' -relaksacji związany z drganiami łańcuchów styrenu między węzłami sieci;	68

Badania właściwości relaksacyjnych metodą DMTA dla estrów GEBF, G12PBF, 5MBF, TL32, DYSK i oligoestrów BFGEBF, HPTL32, GPBF5, ZW, ZW30 oraz badania zmiany właściwości relaksacyjnych w czasie procesu sieciowania oligoestru HPTL32 wykonano zgodnie z nową oryginalną procedurą, stosowaną dla substancji o konsystencji miodu (cieczy i ciał bezpostaciowych), polegającą na nanoszeniu takich substancji na tkaninę szklaną i wykonywaniu badań dla kształtek z naniesioną substancją badaną.

Dla estrów i oligoestrów w warunkach prowadzenia badań metoda DMTA obserwowane procesy α -relaksacji prawdopodobnie związane są z ruchem obrotowym całych cząsteczek (Tabela 16). Interpretacja tych wyników może również być taka, jaką zaproponowano dla wyników badań procesów relaksacyjnych metodą relaksacji dielektrycznej.

W badaniach metodą spektroskopii dielektrycznej procesów α -relaksacji oligoestrów GPBF5 i Dysk nie obserwowano. Dla tych oligoestrów na zaprezentowanych widmach (rys. 66 i 69) widać jednak jedynie fragment procesu α -relaksacji (kształt krzywych na temperaturowej zależności modułu stratności E''). Można przypuszczać, że dla badanych oligoestrów w warunkach eksperymentu nie występuje pełny ruch obrotowy lub też obserwowanego procesu relaksacyjnego nie można wiązać z ruchem całej cząsteczki a tylko ruchem fragmentu oligoestru. Ponieważ dla takich lub podobnych cząsteczek badania ich właściwości relaksacyjnych metodą DMTA dotychczas nie były prowadzone zgodnie z nową procedurą możliwe jest, że różnice przebiegu procesów relaksacyjnych tych dwóch oligoestrów związane są z procedurą przygotowania próbek do badań lub warunkami prowadzenia badań tą metodą.

Obserwowane na widmach DMTA usieciowanych oligoestrów HPTL32 i ZW30 procesy relaksacyjne inne niż związane z rotacją całych cząsteczek procesy α -relaksacji, zgodnie z interpretacją widm DMTA należałoby przypisać ruchom molekularnym fragmentów makrocząsteczek między węzłami sieci usieciowanych oligoestrów. Procesy relaksacyjne usieciowanych polimerów związane są z ruchami molekularnymi fragmentów cząsteczek między węzłami sieci. Prawdopodobnie proces relaksacyjny przebiegający w temperaturze 190 K, najniższej dla procesów przebiegających w usieciowanym oligoestrze HPTL32, związany jest z ruchami molekularnymi grup hydroksypropylowych fragmentów B (HPTL32 Tabela 16), od zewnętrznego wiązania podwójnego do grupy wodorotlenowej. Dla usieciowanego oligoestru ZW30, procesu relaksacyjnego związanego z ruchami zewnętrznymi alifatycznymi fragmentów hydroksyetylowych nie obserwuje się

prawdopodobnie ze względu na warunki prowadzenia eksperymentu lub ze względu na ich trzykrotnie mniejszą ilość w porównaniu do ilości fragmentów hydroksypropylowych w oligoestrze HPTL32. Dla tego usieciowanego oligoestru, jako jedyne badane tą metodą obiektu, eksperyment wykonano dla sztabki wyciętej z usieciowanego oligoestru ZW30.

Procesy relaksacyjne przebiegające w temperaturze ~ 275 K dla usieciowanego oligoestru HPTL32 prawdopodobnie związane są z ruchami molekularnymi fragmentów oligoestru obejmujących rdzeń A i fragment B do węzłów sieci usieciowanego oligoestru. Procesy relaksacyjne przebiegające w temperaturze 230 - 250 K związane mogą być prawdopodobnie z ruchami molekularnymi nieusztynionego mostkami tlenowymi fragmentu łańcucha alifatycznego.

Procesy relaksacyjne przebiegające w temperaturze ~ 330 K dla usieciowanego oligoestru ZW30 prawdopodobnie związane są z ruchami molekularnymi fragmentów oligoestru między najbardziej oddalonymi od siebie węzłami sieci usieciowanego oligoestru, powstające we fragmentach bezwodnika maleinowego oligoestru (EBABE, Tabela 16). Procesy relaksacyjne przebiegające w temperaturze 350 – 360 K, związane mogą być z ruchami molekularnymi jednostek monomerowych monomeru sieciującego lub też krótszych fragmentów (B lub C) między węzłami sieci usieciowanego oligoestru.

4.6.1. Wyznaczanie czasów relaksacji procesów relaksacyjnych z wyników badań metodą DMTA.

Zgodnie z teorią Debye'a czas relaksacji jest wielkością określającą częstotliwość f_{max} przy której moduł stratności E'' osiąga największą wartość. Dla badań mechanicznych czas relaksacji wyznaczamy z zależności Debye'a:

$$\tau_D = \frac{1}{2\pi f_{max}}$$

gdzie:

τ_D – czas relaksacji [s]

f_{max} – częstotliwość pomiaru w danej temperaturze przy której modułu stratności E'' ma maksimum

Na podstawie uzyskanych wyników (Tabela 17) można stwierdzić, że procesy α -relaksacji zachodzą w temperaturach (200 – 320 K). Dla produktów usieciowanych, otrzymanych z oligoestrów ZW i HPTL32, stwierdzono występowanie również procesów α' -relaksacji. Dla usieciowanych produktów stwierdzono, że zarówno proces α -relaksacji jak i proces α' -relaksacji zachodzą w temperaturach wyższych od temperatury przebiegu procesu α -relaksacji w nieusieciowanych wyjściowych oligoestrach (320 – 360 K dla ZW30 oraz 220 – 280 K dla usieciowanego oligoestru HPTL32). Wpływ na to ma zarówno usztywniający makrocząsteczkę proces sieciowania jak i wzrost ciężaru cząsteczkowego produktu.

Tabela 17. Wyznaczone na podstawie wyników z badań metodą DMTA zakresy czasów relaksacji obserwowanych procesów relaksacyjnych.

Relaksacja	Zakres czasu relaksacji dla poszczególnych procesów relaksacyjnych [s]	Przedział temperatury [K] dla wyznaczonego zakresu czasu relaksacji
Ester GEBF		
τ_{α}	$15,9 \cdot 10^{-2} - 26,5 \cdot 10^{-4}$	225 – 240
Ester G12PBF		
τ_{α}	$15,9 \cdot 10^{-2} - 19,9 \cdot 10^{-4}$	270 – 290
Ester 5MBF		
τ_{α}	$15,9 \cdot 10^{-2} - 13,3 \cdot 10^{-4}$	230 – 245
Oligoester BFGEBF		
τ_{α}	$15,9 \cdot 10^{-2} - 11,4 \cdot 10^{-4}$	300 – 320
Ester GPBF5		
τ_{α}	$15,9 \cdot 10^{-2} - 8,0 \cdot 10^{-4}$	290 – 310
Oligoester ZW		
τ_{α}	$15,9 \cdot 10^{-2} - 53,1 \cdot 10^{-4}$	290 – 300
Oligoester ZW30		
τ_{α}	$15,9 \cdot 10^{-2} - 15,9 \cdot 10^{-4}$	350 – 360
$\tau_{\alpha'}$	$15,9 \cdot 10^{-2} - 15,9 \cdot 10^{-4}$	330 – 350
Ester DYSK		
τ_{α}	$3,2 \cdot 10^{-2} - 10,3 \cdot 10^{-4}$	205 – 220
Ester TL32		
τ_{α}	$15,9 \cdot 10^{-2} - 13,3 \cdot 10^{-4}$	200 – 220
Oligoester HPTL32		
τ_{α}	$19,9 \cdot 10^{-2} - 13,3 \cdot 10^{-4}$	210 – 220
Usieciowany oligoester HPTL32		
τ_{α}	$15,9 \cdot 10^{-2} - 15,9 \cdot 10^{-4}$	270 – 280
$\tau_{\alpha'}$	$15,9 \cdot 10^{-2} - 15,9 \cdot 10^{-4}$	220 – 250
-----	$15,9 \cdot 10^{-2} - 15,9 \cdot 10^{-4}$	175 – 200

Małe różnice wartości obliczonych czasów relaksacji obserwowanych procesów relaksacyjnych wyznaczone z badań metodą DMTA ($10^{-4} - 10^{-2}$ [s]) w porównaniu do różnic czasów relaksacji wyliczonych na podstawie wyników badań dielektrycznych mogą być rezultatem wąskiego zakresu częstotliwości pomiaru (1 – 120 Hz) metodą DMTA w porównaniu do częstotliwości stosowanych w metodzie dielektrycznej ($10^{-2} - 10^6$ Hz).

Zgodnie z danymi literaturowymi czasy relaksacji w analizie dielektrycznej (przy zmiennym polu elektrycznym) dla procesów α -relaksacji wynoszą od 10^{-9} do 10^{-6} [s] przy częstotliwości $10^8 - 10^5$ [Hz] a w analizie termomechanicznej (przy zmiennej częstotliwości stałej siły) dla tych procesów α -relaksacji od 10^{-7} do 10^1 [s] przy częstotliwości $10^{-1} - 10^4$ [Hz]. Dla procesów β -relaksacji, zgodnie z danymi literaturowymi, zakres czasów relaksacji mieści się w granicach: $10^{-11} - 10^{-5}$ [s] przy częstotliwości $10^{12} - 10^4$ [Hz] dla analizy dielektrycznej oraz $10^{-4} - 10^2$ [s] przy częstotliwości $10^{-2} - 10^3$ [Hz] dla analizy termomechanicznej [105, 115, 158, 165].

Można więc stwierdzić, że wartości czasów relaksacji dla syntezowanych estrów i oligoestrów zgodne są z danymi literaturowymi.

4.7. Energie aktywacji procesów relaksacyjnych obliczone z wyników badań metodą spektroskopii dielektrycznej i DMTA.

Procesy relaksacyjne, których energię aktywacji można wyznaczyć z równania Arrheniusa, nazywane są procesami β -relaksacji. Jeżeli energii aktywacji procesów relaksacyjnych nie można wyznaczyć z równania Arrheniusa a ze zmodyfikowanego równania Arrheniusa, mówimy o procesach α -relaksacji. Procesy α -relaksacji przeważnie związane są z ruchami (najczęściej obrotami) całych cząsteczek lub takich fragmentów łańcucha głównego makrocząsteczek, których długość odpowiada długości segmentu Kuhna. Procesy relaksacyjne związane z ruchami mniejszych fragmentów cząsteczek (fragmentów łańcucha głównego, grup bocznych) nazywamy β -relaksacją.

Dla procesów arrheniusowskich (procesy β -relaksacji) do wyznaczenia energii aktywacji posłużono się równaniem Arrheniusa [130-132]:

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT_{\max}}}$$

gdzie:

A – czynnik przed-eksponencjalny [min^{-1}],

E_A – energia aktywacji [kJ/mol],

R – stała gazowa 8,31 [$\text{J/mol}\cdot\text{K}$],

T_{\max} – temperatura przy której występuje maksimum odpowiednio E'' lub ε'' [K],

W przypadku badań relaksacyjnych równanie Arrheniusa uwzględnia zmianę funkcji f_{\max} i jego forma logarytmiczna przedstawia się następująco [130, 131]:

$$\log f_{\max} = A - \frac{E_A}{2,303RT_{\max}}$$

gdzie:

A – czynnik przed-eksponencjalny [min^{-1}],

f_{\max} – częstotliwość pomiaru

E_A – energia aktywacji [kJ/mol],

R – stała gazowa 8,31 [$\text{J/mol}\cdot\text{K}$],

T_{\max} – temperatura przy której występuje maksimum odpowiednio E'' lub ε'' [K],

Rysując wykres zależności $\log f_{\max}$ od $1000/T$, w przypadku zależności arrheniusowskiej otrzymamy równanie prostej $y = a + bx$, gdzie $a = A$, $b = -E_A/2,303R$. Wartość E_A wykreśla się jako:

$$E_A = -b \cdot 2,303R$$

gdzie:

E_A – energia aktywacji [kJ/mol]

b – współczynnik kierunkowy prostej (wartość tangensa kąta nachylenia prostej),

R – stała gazowa, 8,31 [$\text{J/mol}\cdot\text{K}$],

Dla procesów nieareniusowskich (procesy α -relaksacji) w celu wyznaczenia energii aktywacji tych procesów zastosowano zmodyfikowane równaniem Arrheniusa, zaproponowane przez Vogela-Foulchera [133,134]:

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{R(T_{\max} - T_0)}}$$

A – czynnik przed-eksponencjalny [min^{-1}],

E_A – energia aktywacji [kJ/mol],

R – stała gazowa 8,31 [$\text{J/mol}\cdot\text{K}$],

T_{\max} – temperatura przy której występuje maksimum odpowiednio E'' lub ε'' [K],

T_0 – temperatura zeszklenia [K],

Po logarytmowaniu równanie Vogela-Foulchera przyjmuje formę:

$$\log f_{\max} = A - \frac{E_A}{2,303R(T_{\max} - T_0)}$$

gdzie:

A – czynnik przed-eksponencjalny [min^{-1}],

E_A – energia aktywacji [kJ/mol],

f_{\max} – częstotliwość pomiaru

R – stała gazowa 8,31 [$\text{J/mol}\cdot\text{K}$],

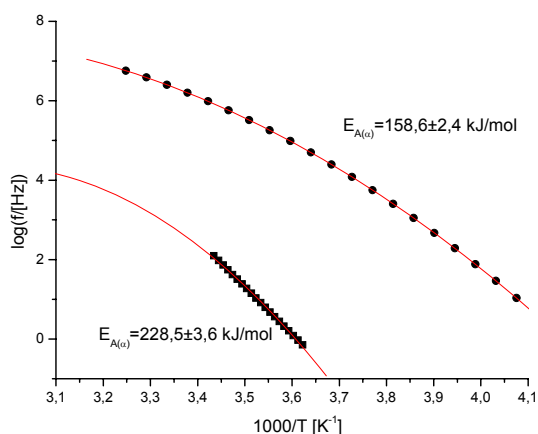
T_{\max} – temperatura przy której występuje maksimum odpowiednio E'' lub ε'' [K],

T_0 – temperatura zeszklenia [K],

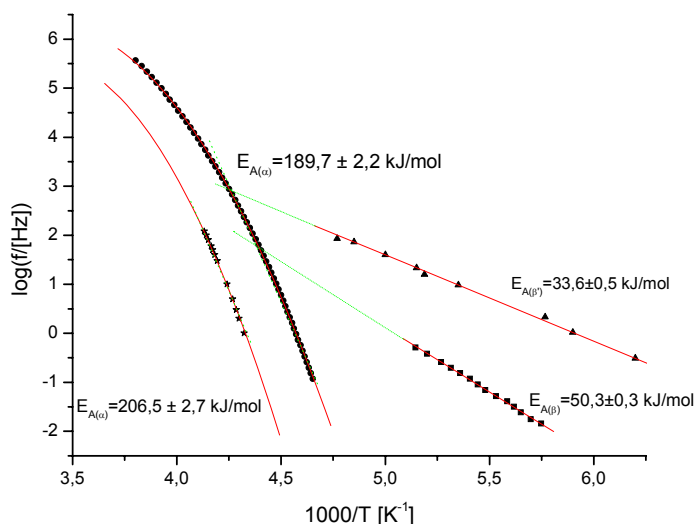
I tak jak poprzednio, kreśląc zależność $\log f_{\max}$ od $1000/(T_{\max} - T_0)$, można wyznaczyć wartość czynnika przed-eksponencjalnego i energię aktywacji procesu relaksacyjnego.

4.7.1. Energia aktywacji procesów relaksacyjnych uzyskanych na podstawie wyników badań metodą spektroskopii dielektrycznej i DMTA.

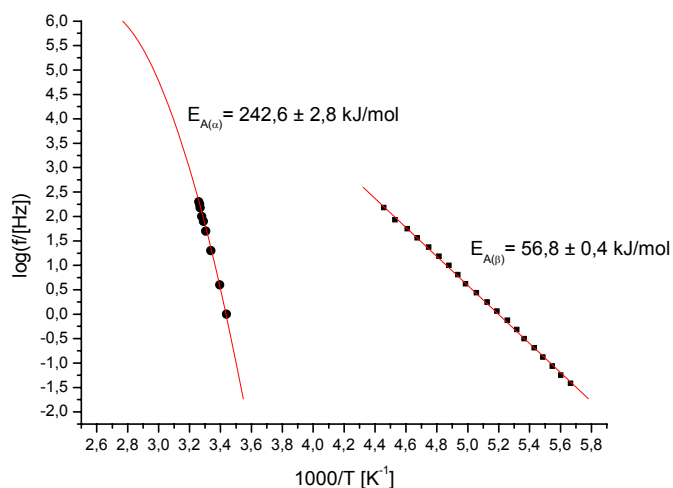
Zależność arrheniusowskie i niearrheniusowskie dla procesów relaksacyjnych obserwowanych w pomiarach mechanicznych i dielektrycznych oraz ich energie aktywacji przedstawiono na rys. 74 – 86. Dla procesów niearrheniusowskich $T = (T_{\max} - T_0)$, dla procesów areniusowskich $T = T_{\max}$.



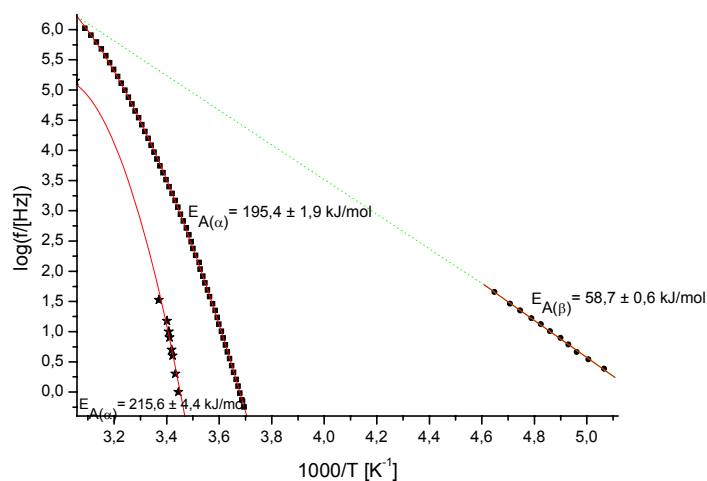
Rys. 74. Wyznaczone energie aktywacji procesu α -relaksacji metodą dielektryczną (●) i DMTA (■) dla estru G12PBF.



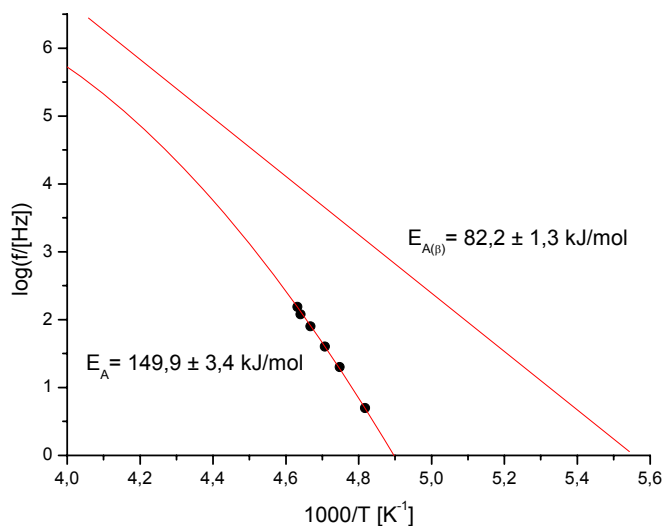
Rys. 75. Wyznaczone energie aktywacji metodą dielektryczną procesu α -relaksacji (●), β -relaksacji (■) i β' -relaksacji (▲) i metodą DMTA procesu α -relaksacji (★) dla estru 5MBF.



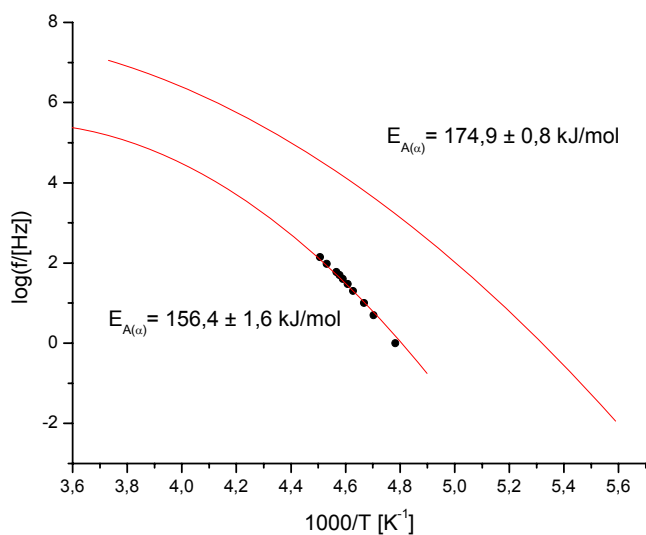
Rys. 76. Wyznaczone energie aktywacji metodą dielektryczną β -relaksacji (■) i metodą DMTA procesu α -relaksacji (●) dla oligoestru GPBF5.



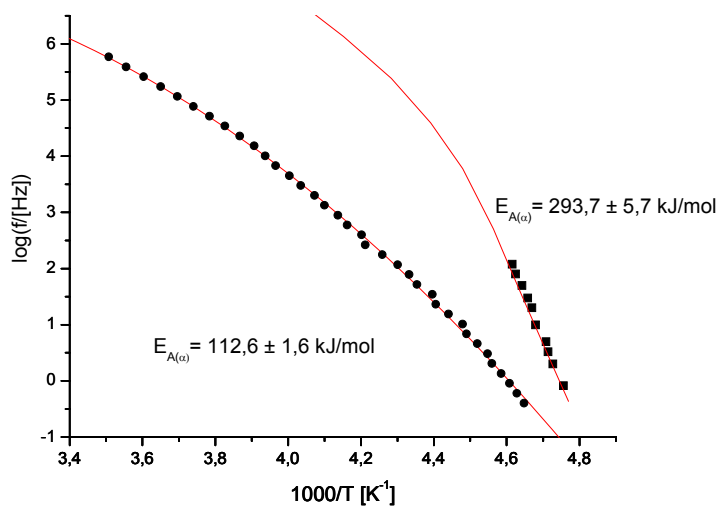
Rys. 77. Wyznaczone energie aktywacji metodą dielektryczną procesu α -relaksacji (■), procesu β -relaksacji (●) i metodą DMTA procesu α -relaksacji (★) dla oligoestru ZW.



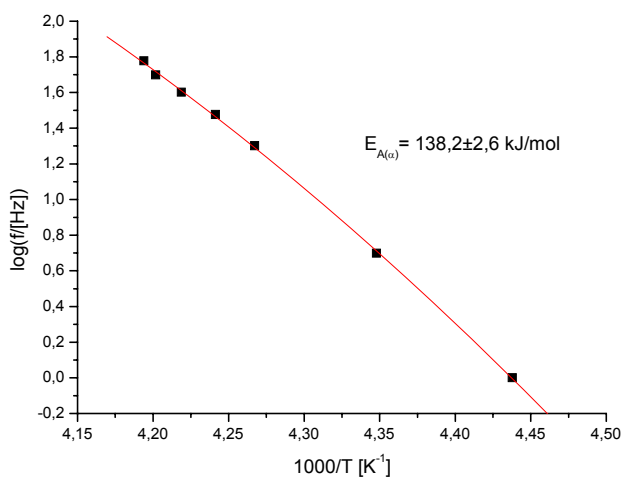
Rys. 78. Wyznaczone energia aktywacji metodą dielektryczną procesu β -relaksacji (■) i metodą DMTA procesu α -relaksacji (●) dla estru DYSK.



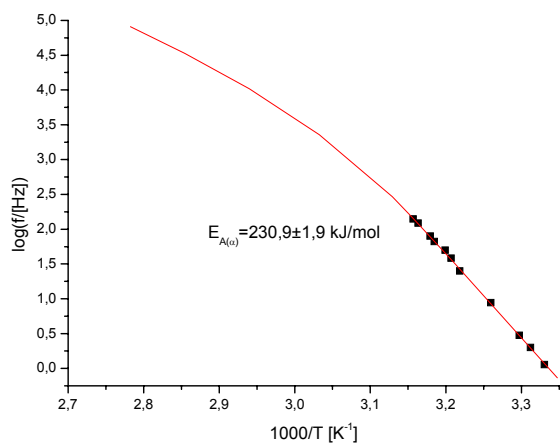
Rys. 79. Wyznaczone energie aktywacji procesu α -relaksacji metodą dielektryczną (■) i DMTA (●) dla estru TL32.



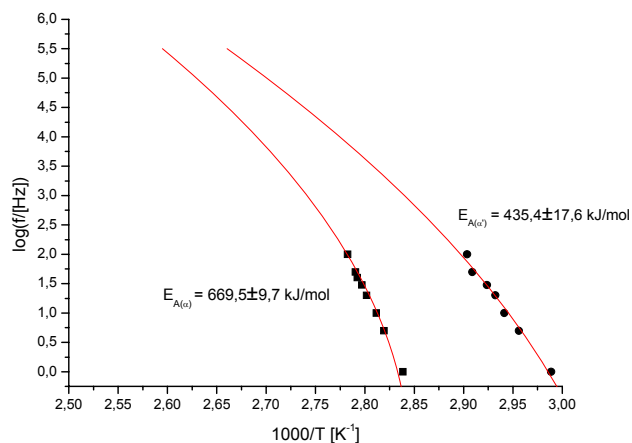
Rys. 80. Wyznaczone energie aktywacji procesu α -relaksacji metodą dielektryczną (●) i DMTA (■) dla oligoestru HPTL32.



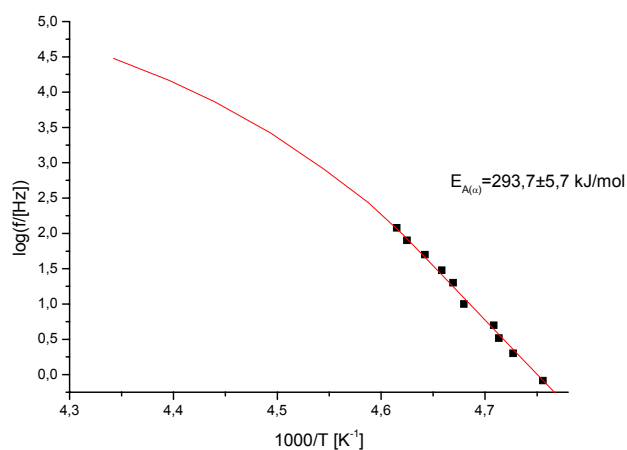
Rys. 81. Wyznaczona energia aktywacji procesu α -relaksacji metodą DMTA (■) dla estru GEBF.



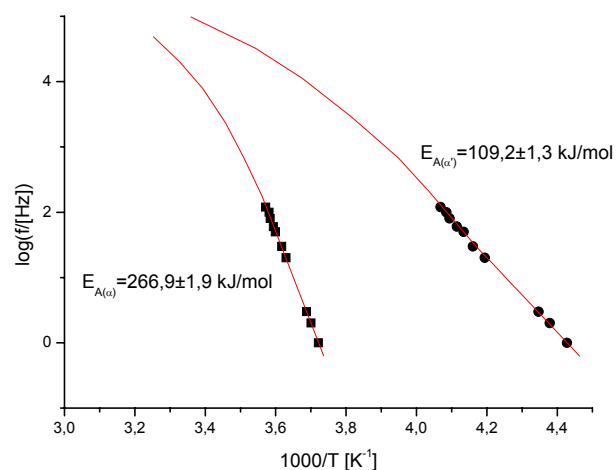
Rys. 82. Wyznaczona energia aktywacji procesu α -relaksacji metodą DMTA (■) dla oligoestru BFGEBF.



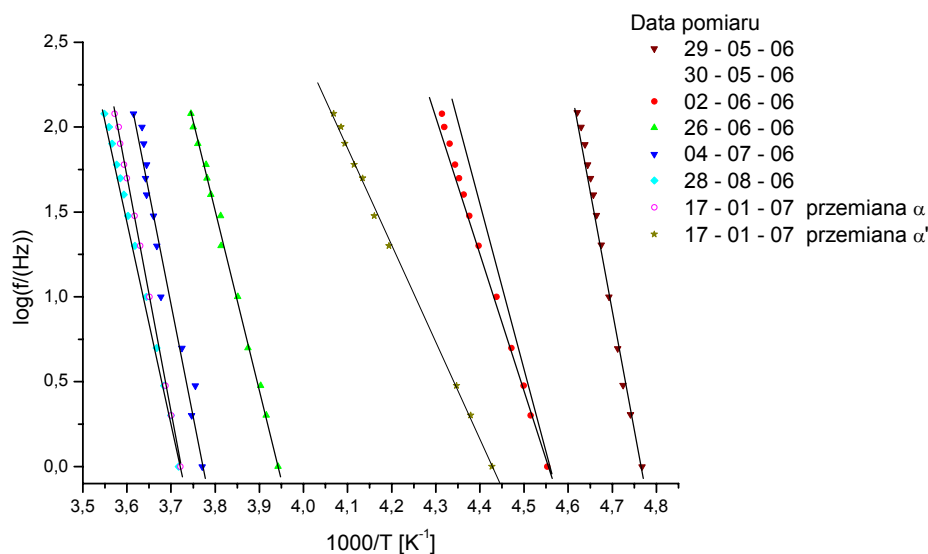
Rys. 83. Wyznaczone energie aktywacji procesu metodą DMTA procesu α -relaksacji (■) i α' -relaksacji (●) dla oligoestru usieciowanego ZW30.



Rys. 84. Wyznaczona energia aktywacji procesu α -relaksacji metodą DMTA (■) dla oligoestru HPTL32.



Rys. 85. Wyznaczone energie aktywacji procesu metodą DMTA procesu α -relaksacji (■) i α' -relaksacji (●) dla usieciowanego oligoestru HPTL32.



Rys. 86. Zmiany w czasie procesu sieciowania oligoestru HPTL32, zależności niearrheniusowskie dla procesu α -relaksacji w analizie DMTA procesu sieciowania oligoestru HPTL32.

Wartości energii aktywacji procesów α -relaksacji wyznaczonych z analizy metodą spektroskopii dielektrycznej są niższe od wartości energii aktywacji procesów α -relaksacji wyznaczonych z analizy metodą DMTA (Tabela 18).

Tabela 18. Energia aktywacji procesów α , α' , β , β' -relaksacji obliczona na podstawie wyników analizy metodą spektroskopii dielektrycznej oraz termomechanicznej..

Nazwa próbki	Spektroskopia dielektryczna Energia aktywacji procesów relaksacyjnych [kJ/mol]			Analiza DMTA Energia aktywacji procesów relaksacyjnych [kJ/mol]		
	α	β	β'	α	α'	β
GEBF	bp	bp	bp	$138,2 \pm 2,6$	-----	-----
5MBF	$189,7 \pm 2,2$	$50,3 \pm 0,3$	$33,6 \pm 0,5$	$206,5 \pm 2,7$	-----	-----
G12PBF	$158,6 \pm 2,4$	-----	-----	$228,5 \pm 3,6$	-----	-----
DYSK	-----	$82,2 \pm 1,3$	-----	$149,9 \pm 3,4$	-----	-----
TL32	$174,9 \pm 0,8$	-----	-----	$156,4 \pm 1,6$	-----	-----
HP TL32	$112,6 \pm 1,6$	-----	-----	$293,7 \pm 5,7$	-----	-----
siec. HP TL32	bp	bp	bp	$266,9 \pm 1,9$	$109,2 \pm 1,3$	-----
BFGEBF	bp	bp	bp	$230,9 \pm 1,9$	-----	-----
GPBF5	-----	$56,8 \pm 0,4$	-----	$242,6 \pm 2,8$	-----	-----
ZW	$195,4 \pm 1,9$	$58,7 \pm 0,6$	-----	$215,6 \pm 4,4$	-----	-----
ZW30	bp	bp	bp	$669,5 \pm 9,7$	$435,4 \pm 17,6$	-----

(-----) – procesu nie zaobserwowano
bp – brak możliwości pomiaru

Występowanie takich różnic można wytłumaczyć tym, że pomiary wykonano dla próbek o różnej masie, przy różnych szybkościach ogrzewania i chłodzenia, różnym sposobie dostarczenia energii wzbudzenia procesów relaksacyjnych, co wynika z różnic stosowanych technik pomiarowych. Zauważono brak związku między wartościami energii aktywacji procesów relaksacyjnych a budową estrów i oligoestrów, co może wynikać z tego, że syntezowane estry i oligoestry nie stanowiły określonych szeregów homologicznych. Można jednak stwierdzić, że obliczone wartości energii aktywacji procesów relaksacyjnych są porównywalne z wartościami literaturowymi energii aktywacji procesów relaksacyjnych substancji o podobnej budowie lub o podobnej budowie fragmentu, któremu proces relaksacyjny przypisano. Wartości energii aktywacji procesów α -relaksacji w poliestrach wynoszą od 100 do 550 kJ/mol. Wartości energii aktywacji procesów β -relaksacji wynoszą od 20 do 90 kJ/mol [112, 132, 166, 167].

W przypadku procesu sieciowania oligoestru HPTL32 tlenem powietrza przeprowadzono badania procesów relaksacyjnych metodą DMTA i wyznaczono energie aktywacji (Tabela 19) zaobserwowanych procesów relaksacyjnych i ich zmiany w czasie procesu sieciowania. Jak wiadomo proces sieciowania przebiega przez jakiś okres czasu dlatego pomiary były wykonywane w określonych odstępach czasu.

Na podstawie uzyskanych wyników (Tabela 19) możemy zauważyć, że zmiana wartości energii aktywacji w kolejnych pomiarach jest liniowa. Wartość energii aktywacji procesu α -relaksacji oligoestru nieusieciowanego (29-05-2006) jest największa jednak przybliżoną do wartości energii aktywacji tego procesu dla usieciowanego oligoestru (28-08-2006) co może świadczyć o tym, że procesy relaksacyjne zachodzą w wyniku rotacji tych samych fragmentów cząsteczki np. rdzenia wewnętrznego wokół grup karbonylowych lub rotacja całych cząsteczek w przypadku oligoestru nie usieciowanego a w przypadku oligoestru usieciowanego może nie występować żadna rotacja a obserwowany proces pochodzi od resztek nie usieciowanego oligoestru co może świadczyć o uzyskaniu stanu równowagi procesu sieciowania alifatycznych poliestrów hiperrozgałęzionych. W pomiarze z dnia 17-01-2007 oprócz procesów α i α' -relaksacji zauważono dodatkowy proces w zakresie temperatur od 175 do 200 K jednak ze względu na brak możliwości wyznaczenia maksimum energii aktywacji nie wyznaczono. W przypadku pomiarów pośrednich, kiedy zachodzi proces sieciowania i kiedy wyznaczone wartości energii aktywacji są o wiele niższe, można wnioskować, że obserwowane procesy mogą być

związane z drganiami nieusztynionych przez mostki tlenowe wolnych fragmentów łańcucha kwasu linolowego.

Tabela 19. Zmiany w czasie wartości energii aktywacji procesów α i α' -relaksacji wyznaczone na podstawie wyników badań metodą DMTA dla procesu sieciowania oligoestru HPTL32.

Data pomiaru	Energia aktywacji E_A [kJ/mol]
29 – 05 – 2006	$287,6 \pm 5,4$
30 – 05 – 2006	$177,8 \pm 4,5$
02 – 06 – 2006	$163,8 \pm 1,4$
26 – 06 – 2006	$199,6 \pm 3,7$
04 – 07 – 2006	$248,7 \pm 14,3$
28 – 08 – 2006	$233,3 \pm 2,9$
17 – 01 – 2007 (α)	$266,9 \pm 1,9$
17 – 01 – 2007 (α')	$109,2 \pm 1,3$

5. Wnioski

- Przeprowadzono syntezy estrów i oligoestrów jako związków modelowych o niskiej masie molowej i budowie takiej, jak fragmenty liniowe nienasyconych poliestrów liniowych, hiperozgałęzionych i dendrycznych.
- Wydzielono i oczyszczono produkty według opracowanej metody selektywnego wymywania zanieczyszczeń rozpuszczalnikami.
- Na podstawie wyników analizy elementarnej, analizy widm w podczerwieni, analizy widm NMR i oznaczeniu wartości mas molowych metodą kriometryczną stwierdzono, że syntezowane i oczyszczane estry i oligoestry mają zakładaną budowę.
- Wartości temperatury zeszklenia estrów i oligoestrów oznaczone metodą różnicowej kalymetri skaningowej, dynamiczno-mechanicznej analizy termicznej i spektroskopii dielektrycznej różnią się. Różnice wartości T_g mogą wynikać z faktu wykonania pomiarów w różnych warunkach, zależnych od rodzaju stosowanych technik pomiarowych.
- Stwierdzono, metodami spektroskopii dielektrycznej i termomechanicznej, że dla syntezowanych estrów i oligoestrów występują procesy α , α' , β i β' -relaksacji, które przypisano ruchom całych cząsteczek lub ich fragmentów.
- Ograniczenie zakresu pomiarowego badań procesów relaksacyjnych prowadzonych metodą termomechaniczną nie pozwoliły na dokładne przypisanie obserwowanych ruchów molekularnych odpowiednim fragmentom cząsteczek i powiązać uzyskane wyniki z przebiegiem procesów sieciowania oligoestrów tlenem powietrza lub styrenem.
- Wyznaczono wartości energii aktywacji obserwowanych procesów relaksacyjnych są porównywalne z wartościami energii aktywacji procesów relaksacyjnych obserwowanych dla podobnych substancji.
- Różnice obliczonych czasów relaksacji, energii aktywacji obserwowanych procesów relaksacyjnych wyznaczonych na podstawie rezultatów analiz metodą spektroskopii dielektrycznej i termomechanicznej wynikają z różnic stosowanych technik pomiarowych.

V. LITERATURA

- [1] Penczek P., Kłosowska-Wońkowicz Z.: Nienasycone żywice poliestrowe – 40 lat badań w Polsce., *Polimery*, 42 (1997) 294-297.
- [2] Frechet J.M.J., Tomalia D.A.: *Dendrimers And Other Dendritic Polymers*, John Wiley & Sons Ltd, New York, 2001.
- [3] Nayef S., Muaikel A.: Synthesis and characterization of new unsaturated polyesters and copolyesters containing azo groups in the main chain., *European Polymer Journal*, 39 (2003) 1025-1033.
- [4] Fradet A., Marechal E.: Modyfikacja chemiczna, reakcje uboczne i badania struktury poliestrów nienasyconych oraz ich związków modelowych, *Polimery*, 30 (1985) 141-151.
- [5] Grobelny J., Kotas A., Jedliński Z. J.: Badania strukturalne nienasyconych poliestrów metodą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego., *Polimery*, 40 (1995) 640-650.
- [6] Grobelny J.: Zastosowanie spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego w badaniach strukturalnych usieciowanych poliestrów., *Polimery*, 44 (1999) 326-332.
- [7] Tekely P.: Magnetyczny rezonans jądrowy szerokich linii w polimerach., *Polimery*, 27 (1982) 137-141.
- [8] Mansour S.H., Ikladios N.: Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) wastes using 1,4-butanediol and triethylene glycol., *Polymer Testing*, 21 (2002) 497-505.
- [9] Maison A.: Relaksacja dielektryczna przy pomiarach oporu skrośnego i powierzchniowego tworzyw sztucznych., *Polimery*, 19 (1974) 205-208.
- [10] Omelczenko S.J., Widenina N.G.: Niektóre cechy szczególne syntezy i właściwości nienasyconych oligoestrów cykloalkilenowych., *Polimery*, 29 (1984) 165 –170.
- [11] Cybulski A., Dobrowolski H.: Ciągła metoda wytwarzania nienasyconych poliestrów., *Przemysł Chemiczny*. 60 (1981) 261-264.
- [12] Sengwa R., Chaudhary S.C.: The study of dielectric relaxation in propylene glycol-poly(propylene glycol) mixtures., *Polymer*, 43 (2002) 1467-1471.
- [13] Burgath A., Sunder A., Frey H.: Role of cyclization in the synthesis of hyperbranched aliphatic polyesters., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 201 (2000) 782-791.
- [14] Ishizu K., Takahashi D.: Novel synthesis and characterization of hyperbranched polymers., *Polymer*, 41 (2000) 6081-6086.

- [15] Moorefield Ch. N., Newkome G. R.: A review of dendritic macromolecules., *Advances in Dendritic Macromolecules*, 1 (1994) 1-67.
- [16] Edlund U., Albertsson C.: Polyesters based on diacid monomers., *Advanced Drug Delivery Reviews*, 55 (2003) 585-609.
- [17] Nalampang K., Jonson A.: Kinetics of polyesterification: modeling and simulation of unsaturated polyester synthesis involving 2-methyl-1,3-propanediol., *Polymer*, 44 (2003) 6103-6109.
- [18] Diakoumakos C., Jones F.: Studies on the synthesis of hydroxyl-terminated isophthalate- based oligoesters via transesterification reaction., *Polymer*, 42 (2001) 2277-2288.
- [19] Ludwig H.: Polyester Fasern – chemie und technologie, Akademie-Verlag, Berlin, 1975.
- [20] Szlezyngier W.: Tworzywa sztuczne, Tom I, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów, 1996.
- [21] Porejko S., Fejgin J., Zakrzewski L.: Chemia związków wielkocząsteczkowych, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1974.
- [22] Królikowski W., Kłosowska-Wońkiewicz Z., Penczek P.: Żywice i laminaty poliestrowe, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1986.
- [23] Sedov L. N., Saviceva O.I.: Patent ZSRR 170664, 1963.
- [24] Agrawal J. P., Chouk M. P., Satpute R. S., Bhale V. C.: A Comparative Account of Properties of Novel Unsaturated Polyesters Synthesized by Different Polyesterification Processes., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 27 (1989) 409-421.
- [25] Grigoriew A.P., Dawankow A.B., Kamiński I.W.: Technologia tworzyw sztucznych, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1981.
- [26] Floriańczyk Z., Penczek S.: Chemia polimerów, Tom II; Wydawnictwo naukowo-techniczne WNT, Warszawa 1997
- [27] Kharas G.B., Kamenetsky M.: Synthesis and Characterization of Fumarate Based Polyesters for Use in Bioresorbable Bone-Cement Composites., *Journal of Applied Poly.Sci.*, 66 (1997) 1123-1137.
- [28] Oleksy M., Galina H.: Tiksotropowe, nienasycone żywice poliestrowe o przedłużonej trwałości z zastosowaniem modyfikowanych smektyków., *Polimery*, 45 (2000) 541-544.
- [29] Matynia T., Gawdzik B.: Zastosowanie nienasyconej żywicy poliestrowej z odpadowego PET do produkcji żywicznych ładunków górniczych., *Przemysł Chemiczny*, 78 (1999) 303 – 304.

- [30] Tarnawski W., Motak A.: Nienasycone żywice poliestrowe w Zakładach Tworzyw Sztucznych Erg w Pustkowie S.A., *Polimery*, 44 (1999) 777-779.
- [31] Gao C., D. Yan D.: Hyperbranched polymers: from synthesis to application., *Prog. Polym. Sci.*, 29 (2004) 183-275,
- [32] Hobson L. J., Feast W. J.: Poly(amidoamine) hyperbranched systems: synthesis, structure and characterization., *Polymer*, 40 (1999) 1279-1297.
- [33] Rolf A.T.M. van Benthem, Novel hyperbranched resins for coating applications., *Progress in Organic Coatings*., 40 (2000) 203-214.
- [34] Frecht J.M., Hawker C.J.: Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyester: new soluble, three-dimensional, reactive polymers., *Reactive and Functional Polymers*, 26 (1995) 127-136.
- [35] Mańczyk K., Szewczyk P.: Higly branched high solids alkyd resins., *Progress in Organic Coatings*, 44 (2002) 99-109.
- [36] Newkome G.R., Shreiner C.D.: Poly(amidoamine) polypropylenimine, and related dendrimers and dendrons possessing different 1-2 branching motifs: An overview of the divergent procedures., *Polymer*, 49 (2008) 1-173.
- [37] Haddleton D.M., Sahota H.S., Taylor P.C., Yeates S.G.: Synthesis of polyester dendrimers., *Journal of Chem. Soc. Perkin. Trans.*, 1 (1996) 649-656.
- [38] Bakshi M.S., Sood K., Kaur G., Sakai K., Yoshimura T., Esumi K.: Characterization of aliphatic and aromatic polyester hyperbranched dendrimers by AFM imaging., *Colloid Polymer Sci.*, Short communication (2005) 1322-1325.
- [39] Loim N. M., Kelbyscheva E.S.: Synthesis of dendrimers with terminal formyl groups., *Russian Chemical Bulletin*, 53 (2004) 2080-2085.
- [40] Sahota H.S., Loyd P.M., Yeates S.G., Derrik P.J., Taylor P.C., Haddleton D.M.: Characterisation of aromatic polyester dendrimers by matrix-assisted laser desorption ionization mass spectroscopy., *Journal of Chem. Soc.*, Chem. Communication (1994) 2445-2446.
- [41] Sękowski S., Gabryela T.: Oddziaływanie dendrymerów poliamidoaminowych (PAMAM) z jonami metali i jego zastosowanie., *KOSMOS Problemy nauk biologicznych*, 56 (2007) 99-106.
- [42] Jiang G., Wang L., Chen T., Yu H., Dong X., Chen Ch.: Synthesis and self-assembly of hyperbranched polyester peripherally modified by toluene-4-sulfonyl groups., *Polymer*, 46 (2005) 9501-9507.
- [43] Malmstrom E., Johansson M., Hult A.: Hyperbranched aliphatic polyesters., *Macromolecules*, 28 (1995) 1698-1703.

- [44] Kricheldorf H. R., Stukenbrock T.: New polymer syntheses 85. Telechelic, star-shaped and hyperbranched polyesters of β -(4-hydroxyphenyl) propionic acid., *Polymer*, 38 (1997) 3373-3383.
- [45] Parzuchowski P.G., Grabowska M., Tryznowski M., Rokicki G.: Synthesis of glycerol based hyperbranched polyester with primary hydroxyl groups., *Macromolecules*, 39 (2006) 7181-7186.
- [46] Malmstrom H., Trollsas M., Hawker C.J., Johansson M., Hult A.: Accelerated synthesis of hyperbranched polyesters based on bis-MPA., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 77 (1997) 151-162.
- [47] Gillies E.G., Fréchet J.M.J.: Dendrimers and dendritic polymers in drug delivery., *Drug Discovery Today*, 10 (2005) 35-42.
- [48] Esfand R., Tomalia D. A.: Poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimers: from biomimicry to drugdelivery and biomedical applications., *Drug Discovery Today*, 6, (2001) 427-436.
- [49] Malmstrom E., Hult A.: Relaxation Processes in Hyperbranched Polyesters – Influence of Terminal Groups., *Polymer*, 38 (1997) 4873-4879.
- [50] Malmstrom E., Hult A.: Hyperbranched polymers: a review., *J.M.S.- Macromolecular Chemistry and Physics*, C37(3) (1997) 555-579.
- [51] Mizerski W.: Tablice chemiczne, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 1999.
- [52] Hak-Fun C., Tony K., Mong K., Nongrum M. F., Chi-Wai W.: The synthesis and properties of novel functional dendriyic molecules., *Tetrahedron*, 54 (1998) 8543-8660.
- [53] Urbańczyk-Lipkowska Z., Janiszewska J.: Organometallic dendrimers – molecular architecture and functions., *Polimery*, 48 (2003) 54-60.
- [54] Hodge P.: Polymer science branches out., *Nature*, 362 (1993) 18-19.
- [55] Hawker C.J., Frechet J.M.J.: Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A nev convergent approach to dendritic macromolecules., *Journal of American Chem. Soc.*, 112 (1990) 7638-7647.
- [56] Pettersson B.: Hyperbranched polymers – unique design for multiproperty control in resins and coatings., *Perstrop Polyols – Application Technology*, Perstrop, 1980.
- [57] Chunyan Chi, Jishan Wu, Xianhong Wang, Xiaojiang Zhao, Ji Li, Fosong Wang: A new solid-supported iterative divergent/convergent strategy for the synthesis of dendrimers., *Tetrahedron Letters*, 42 (2001) 2181-2184.
- [58] Martinand I.K., Twyman L.J.: The synthesis of unsymmetrical PAMAM dendrimers using a divergent/divergent approach., *Tetrahedron Letters*, 42 (2001) 1119-1121.

- [59] Ostreęga P.: Dendrymery., *Kurier Chemiczny*, 1 (1992) 1-4.
- [60] Yates C.R., Hayes W.: Synthesis and applications of hyperbranched polymers., *European Polymer Journal*, 40 (2004) 1257–1281.
- [61] Magnusson H., Malmstrom E., Hult A.: Structure Build in Hyperbranched Polymers from 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionic Acid., *Macromolecules*, 33 (2000) 3099-3104.
- [62] Magnusson H., Malmstrom E., Hult A., Johansson M.: The effect of degree of branching on the rheological and thermal properties of hyperbranched aliphatic polyethers., *Polymer*, 43 (2002) 301-306.
- [63] Kłosowska-Wońkiewicz Z.: Utwardzanie żywic poliestrowych w temperaturze pokojowej za pomocą nadtlenu metylowo-etylowego i nadtlenu wodoru., *Polimery*, 24 (1972) 260-263
- [64] Grenet J., Marais S., Legras M.T., Chevalier P., Salter J.M.: DSC and TSDC study of unsaturated polyester resin. Influence of the promoter content., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 61 (2000) 719-730.
- [65] Kiejeńska D., Kurpiowska J.: Emisja styrenu podczas produkcji laminatów i żywic poliestrowych., *Polimery*, 40 (1995) 672-675.
- [66] Kittel C.: Wstęp do fizyki ciała stałego., Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1970.
- [67] Łączyński B.: Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje i własności., Wydawnictwo Naukowo Techniczne WNT, Warszawa, 1982.
- [68] Praca zb. pod red. Kamieńskiego B.: Chemia fizyczna., Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1980.
- [69] Herrmann V., Unseld K., Fuchs H., Blumich B.: Molecular dynamics of elastomers investigated by DMTA and the NMR-MOUSE., *Colloid Polym Sci*, 280 (2002) 758-764.
- [70] Ward I.M.: Mechaniczne właściwości polimerów jako tworzyw konstrukcyjnych., Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1975.
- [71] Danch A., Osoba W.: Structural relaxation of the constrained amorphous phase in the glass transition zone., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 72 (2003) 641-650.
- [72] Wetton R.E., Morton M.R., Rowe A.M.: Comparison of DMTA and DETA., *American Lab.* 18 (1986) 96-101.
- [73] Danch A.: Effect of Supermolecular Structure Changes on the Glass Transition of Polymer., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 65 (2001) 525-535.

- [74] Danch A., Osoba W.: Effect of Supramolecular Structure on Transport Phenomenon in Polymeric Membranes., *Desalination*, 163 (2004) 143-153.
- [75] Szczepaniak W.: Metody instrumentalne w analizie chemicznej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997.
- [76] Alpert N.L., Kaiser W.E., Szymański H.A.: Spektroskopia w podczerwieni, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1974.
- [77] Grunden B.L., Sung C.: Cure Monitoring of an Unsaturated Polyester Resin by Near – Infrared Spectroscopy., *Abstract of Papers of the American Chem. Soc.*, 215 (1998) 37-40.
- [78] Kawagoe M., Hashimoto S.: Effect of Water Absorption and Desorption on the Interfacial Degradation in a Model Composite of an Aramid Fiber and Unsaturated Polyester Evaluated by Raman and Infrared Spectroscopy., *Journal of Raman Spectroscopy*, 30 (1999) 913-918.
- [79] Schrader B.: Raman-IR Atlas of Organic Compounds, VCH-Ver.-Ges., Weinheim, 1989.
- [80] Jyongsik Jang, Joon Hak Oh: In situ FT-IR spectroscopic on the microstructure of hyperbranched aliphatic polyesters., *Polymer*, 40 (1999) 5985-5992.
- [81] Joon Hak O., Jyongsik J., Suck-Hyun L.: Curing behavior of tetrafunctional epoxy resin/hyperbranched polymer system., *Polymer*, 42 (2001) 8339-8347.
- [82] Morrison R. T., Boyd R. N.: Chemia organiczna, Tom I, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1997.
- [83] Goswami A., Singh A.K.: Hyperbranched polyester having nitrogen core: synthesis and applications as metal ion extractant., *Reactive and Functional Polymers*, 61 (2004) 255-263.
- [84] Przygodzki W.: Metody fizyczne badań polimerów, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1990.
- [85] Ewing G.W.: Instrumental methods of chemical analysis, McGraw-Hill Book Company, New York, 1985.
- [86] Auad M. L., Aranguren M. I., Elicabe G., Borrajo J.: Curing Kinetics of Divinyl Ester Resins with Styrene., *Journal of Applied Polymer Science*, 74 (1999) 1044-1053.
- [87] Flynn J.H.: Thermodynamic Properties from Differential Scanning Calorimetric Methods., *Thermochimica Acta*, 8 (1974) 69-81.

- [88] Ramis X., Salla J. M.: Effect of the Initiator Content and Temperature on the Curing of an Unsaturated Polyester Resin., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37 (1999) 751-768.
- [89] Ramis X., Salla J. M.: Effect of the inhibitor on the curing of an unsaturated polyester resin., *Polymer*, 36 (1995) 3511-3521.
- [90] Martin J., Cadenato A.: Comparative Studies on the Nonisothermal DSC Curing Kinetics of an Unsaturated Polyester Resin Using Free Radicals and Empirical Models., *Thermochimica Acta*, 306 (1997) 115-126.
- [91] Adams D.C.: Cure behaviors of unsaturated polymer resin composites., *Journal of Composite Mater*, 15 (1992) 510-520.
- [92] Eisenberg P., Lucas J.: Cure of Unsaturated Polyester Resins With Solutions on Styrene and Silsesquioxanes Containing Methacrylic Groups., *Polimery*, 44 (1999) 735-738.
- [93] Przygocki W.: Fizyka polimerów., Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2001.
- [94] Praca zbiorowa pod redakcją Chodkowskiego A.: Chemia – Encyklopedia Techniki, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne WNT, Warszawa, 1993.
- [95] Mafi R., Mirabedim S.M., Tatar M.M., Morawian S.: Cure characterization of epoxy and polyester clear powder coatings using Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA)., *Progress in Organic Coatings*, 54 (2005) 164-169.
- [96] Paira D.F., Mercuri L.P., Matos J.R., Brito H.F., Romano R.R.: Thermal behavior of the epoxy and polyester powder coatings using thermogravimetry/differential thermal analysis coupled gas chromatography/mass spectrometry (TG/DTA-GC/MS) technique: identification of the degradation products., *Thermochimica Acta*, 386 (2002) 143-151.
- [97] Praca zbiorowa pod redakcją Groszkowskiego J.: Elektronika – Encyklopedia Techniki, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne WNT, Warszawa, 1983.
- [98] Rabek T.: Teoretyczne podstawy syntezy polielektrolitów i wymienników jonowych., Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1960.
- [99] Zhang Q.: Electroactive polymers with high electrostrictive strain and elastic power density., *WW-EAP Newsletter*, 1 (1999) 8-12.
- [100] Brédas J.L.: Handbook of Conductive Polymers, Marcel Dekker, New York, 1986.
- [101] Tahhan M., Truong V.T., Spinks G. M., Wallace G. G.: Carbon nanotube and polyaniline composite actuators., *Smart Mater. Struct.*, 12 (2003) 626-632.

- [102] Ten-ChinW., Yu-Lin D., Mohanlal D.: Compositional effect on the morphology and ionic conductivity of thermoplastic polyurethane based electrolytes., *European Polimer Journal*, 38,(2002) 1039–1048.
- [103] Antoniewicz J.: Własności i tablice dielektryków. Wydawnictwo Naukowo–Techniczne WNT, Warszawa, 1971.
- [104] Gaczyński R., Szablowski M.: Ocena heterogeniczności elastomerów z zastosowaniem spektroskopii dielektrycznej., *Polimery*, 28,(1983) 309-312.
- [105] Janik J. M.: Fizyka chemiczna, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1989.
- [106] Kohman Z.: Spektroskopia dielektryczna polimerów cz. I, *Polimery*, 1982, 7, 146-150.
- [107] Sobczyk L., Kiswa A., Gatner K.: Eksperymentalna chemia fizyczna, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1986.
- [108] Robertson C.G., Roland C.M., Ngai K.L.: Alpha – relaxation and beta – relaxation in neat and antiplasticized polybutadiene., *Journal of Polymer Science*, 38(14) (2000) 1841 –1847.
- [109] Bedrov D., Grant D.S.: Molecular dynamics simulation study of the α - and β -relaxation processes in a realistic model polymer., *Physical Review E*, 71 (2005) 050801.
- [110] Schilling R.: Disorder Effects on Relaxational Processes., pds. R. Richert and A. Blumen, Springer-Vorlag, Berlin, 1994.
- [111] Schilling R.: Mode coupling theory for translational and orientational dynamics near the ideal glass transition, Johannes Gutenberg-Universitat Mainz, 1999.
- [112] Sekula M., Pawlus S., Hensel-Bielowka S., Ziolo J., Paluch M.: Structural and secondary relaxations In supercooled di-n-butyl phtalate and diisobutyl phtalate at elevated pressure., *Journal of Phys. Chem. B*, 108 (2004) 4997-5003.
- [113] Malmstrom E., Liu F., Boyd R., Hult A.: Relaxation processes in hyperbranched polyesters., *Polymer Bulletin*, 32 (1994) 679-685.
- [114] Hedvig P.: Dielectric Spectroscopy of Polymers., Akademiai Kiado, Budapest, 1977.
- [115] Campbell J., Goodwin A., Simon G.: Dielectric relaxation studies of miscible polycarbonate/polester blends., *Polymer*, 42 (2001) 4731-4741.
- [116] Hippel A.: Dielektryki i fale, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1963.
- [117] Chelkowski A.: Fizyka dielektryków, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1993.

- [118] Ferry J.D.: *Viscoelastic Properties of Polymers.*, 3rd ed., John Wiley, New York, 1980.
- [119] Praca zbiorcza pod redakcją Pierzchalskiej B.: *Encyklopedia fizyki tom II*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1973.
- [120] Król P., Wojturska J.: Reometryczne badania procesu żelowania kompozycji o wzajemnie przenikających się sieciach polimerowych otrzymanych z poliuretanu i nienasyconego poliestru., *Polimery*, 51 (2006) 78-85.
- [121] Radusch H.J., Doshev P., Lose G.: Charakterystyka faz i właściwości mechaniczne heterofazowych układów polipropylen-kopolimery etylen/propylen., *Polimery*, 50 (2005) 45-51.
- [122] Cervenya S., Ghilarduccib A., Salvab H., Marzoccaa A.J.: Glass-transition and secondary relaxation in SBR-1502 from dynamic mechanical data., *Polymer*, 41 (2000) 2227–2230.
- [123] Qazvini N.T., Mohammadi N.: Dynamic mechanical analysis of segmental relaxation in unsaturated polyester resin networks: Effect of styrene content., *Polymer*, 46 (2005) 9088–9096.
- [124] Ramis X., Cadenato A., Morancho J.M., Salla J.M.: Curing of a thermosetting powder coating by means of DMTA, TMA and DSC., *Polymer*, 44 (2003) 2067–2079.
- [125] TA Instruments Dynamic Mechanical Analyzer Online Help, TA Innovations Q800, - instrukcja obsługi, 2004.
- [126] TA Innovations Q800 DMA - TA Instruments, 2004: www.tainstruments.com
- [127] Havriliak S.Jr., Havriliak S.J.: Comparison of the Havriliak-Negami and stretched exponential functions., *Polymer*, 37 (1996) 4107-4110.
- [128] Liao W.B., Cheng K.C.: Dynamic mechanical relaxation of lightly cross-linked natural rubber., *Polymer*, 39 (1998) 6007-6012.
- [129] Havriliak S.Jr., Havriliak S.J.: Dielectric relaxation parameters for polymers. Mark JE (ed) *Physical properties of polymers handbook*. AIP Press, New York, 1996.
- [130] Zetterlund P.B., Johnson A.F.: A new method for the determination of the Arrhenius constants for the cure process of unsaturated polyester resins based on a mechanistic model., *Thermochimica Acta*, 289 (1996) 209-221
- [131] Danch A.: Structure-dynamic relationship of side-chain liquid crystal polymer with rigid backbone., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 56 (1999) 1097-1105.

- [132] Maxwell A.S., Monnerie L., Warda I.M.: Secondary relaxation processes in polyethyleneterephthalate – additive blends: 2. Dynamic mechanical and dielectric investigations., *Polymer*, 39 (1998) 6851–6859.
- [133] Laredo E., Bello A., Grimaud M.: The analysis of TSDC peaks with a KWW relaxation function or a distribution of relaxation times in polymers., *Polymer Bulletin*, 42 (1999) 117-124.
- [134] Patkowski P.: Struktura i dynamika materiałów szklopodobnych., *Materiały XXXVI Zjazdu Fizyków Polskich - Toruń 2001*, 146 – 151.
- [135] Casalini R., Paluch M., Psurek T., Roland C.M.: Temperature and pressure dependences of the structural dynamics: an interpretation of Vogel—Fulcher behavior in terms of the Adam-Gibbs Model., *Journal of Molecular Liquids*, 111 (2004) 53-60.
- [136] Hobson L.J., Harrison R.M.: Dendritic and hyperbranched polymers: advances in synthesis and applications., *Polymers*, 2 (1997) 683-692.
- [137] Voit B.I.: Hyperbranched polymers: a chance and a challenge., *Comptes Rendus Chimie*, 6 (2003) 821–832.
- [138] Chun-yan H., Cai-yuan P., Yi H., Zhong-de X.: Synthesis of hyperbranched polymethacrylates in the presence of a tetrafunctional initiator., *Polymer*, 42, (2001) 6733-6740
- [139] Guohua Jiang, Li Wang, Tao Chen, Haojie Yu, Chiliang Wang, Chang Chen: Synthesis and macroscopic self-assembly of multiarm hyperbranched polyethers with benzoyl-terminated groups., *Polymer*, 40 (2005) 5351-5357.
- [140] Hult A, Johansson M., Malmstrom E.: Hyperbranched polymers. *Adv. Polym. Sci.*, 143 (1999) 1-34.
- [141] Ishizu K., Takahashi D., Takekoshi H.: Novel synthesis and characterization of hyperbranched polymers., *Polymer*, 41 (2000) 6031-6036.
- [142] Zetterlund P.B., Weaver W., Johnson A.F.: Kinetics of polyesterification: modeling of the condensation of maleic anhydride, phthalic anhydride, and 1,2-propyleneglycol., *Polymer Reaction Engineering*, 10 (2002) 41-57.
- [143] Groszek G., Szczepanowska M., Wójcik Z.: Przekcelerowane nienasycone żywice poliestrowe., *Przemysł Chemiczny*, 74 (1995) 455-458.
- [144] Zetterlund P., Johnson A.: Free volume-based modelling of free radical crosslinking polymerisation of unsaturated polyesters., *Polymer*, 43 (2002) 2039-2048.
- [145] Polska Norma PN-93/C-89030/1, Tworzywa sztuczne, Oznaczanie twardości. Metoda wciskania kulki.

- [146] Matynia T., Gawdzik B.: Właściwości i zastosowanie nienasyconych żywic poliestrowych wytwarzanych w fabryce Polifarb Becker Dębica SA., *Polimery*, 44 (1999) 775-776.
- [147] Kasterina T. N., Kalinina Ł. S.: Chemiczna analiza tworzyw sztucznych, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne WNT, Warszawa, 1965.
- [148] Kłosowska Z.: O kondensacji poliestrów nienasyconych cz. I, *Polimery*, 3 (1963) 10 – 11.
- [149] Polska Norma PN-87/C-89082/11 „Nienasycone żywice poliestrowe. Metody badań. Oznaczanie liczby kwasowej”.
- [150] Polska Norma PN-87/C-89082/12 „Nienasycone żywice poliestrowe. Metody badań. Oznaczanie liczby hydroksylowej”.
- [151] Błęcki A., Spychaj S., Spychaj T.: Masa cząsteczkowa i polidispersja polimerów., Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1987.
- [152] Cantow M. J. R.: Frakcjonowanie polimerów, Izdatelctbo – MIR, Moskwa, 1971.
- [153] Praca zbiorowa pod redakcją Gajewska I., Pietras S.: Poradnik fizykochemiczny, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne WNT, Warszawa 1974.
- [154] Galus Z.: Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1998.
- [155] Terri Chen: TA Instruments Q800, Sample Analysis Report., Applications Support Scientist TA Instruments –Waters LLC, 2004: www.tainstruments.com
- [156] Hummel – Scholl.: Atlas of Polymer and Plastics Analysis, VCH-Ver.-Ges, Weinheim, 1981.
- [157] Szafrana M., Dega-Szafran Z.: Określanie struktury związków organicznych metodami spektroskopowymi, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1988.
- [158] Ngai K.L.: Correlation between the secondary β -relaxation time at T_g and the Kohlrausch exponent of the primary α -relaxation., *Physica A*, 261 (1998) 36-50.
- [159] V. Halpern. Dielectric relaxation, the superposition principle, and age-dependent transition rates., *Journal of Physics D: Applied Physics*, 25 (1992) 1533-1537.
- [160] V. Halpern. A phenomenological theory of thermally stimulated relaxation., *Journal of Physics D: Applied Physics*, 26 (1993) 307-311.
- [161] Yagihara S., Yamada M., Asano M., Kanai Y., Shinyashiki N., Mashimo S., Ngai K.L.: Dielectric study on β -relaxation process of tetramethyl-bisphenol-A polycarbonate., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 235 (1998) 412-115.

- [162] Mijovic J., Jo-Wing Sy: Segmental and normal mode dynamics during network formation., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 307, (2002) 679-687.
- [163] Havriliak S.Jr., Havriliak S.J.: Dielectric and Mechanical Relaxations In Solids., Hanser Publishers, New York. 1997.
- [164] Szabo J.P., Keough I.A.: Method for analysis of dynamic mechanical thermal analysis data using the Havriliak-Negami model., *Thermochimica Acta*, 392 (2002) 1-12.
- [165] León C., Ngai K.L., Roland C.M.: Relationship between the primary and secondary dielectric relaxation processes in propylene glycol and its oligomers., *Journal of Chemical Physics*, 110 (1999) 11585-11591.
- [166] Gao H., Harmon J.P.: Para-substituted polystyrenes: Stress relaxation, creep, dynamic mechanical and dielectric analyses., *Thermochimica Acta*, 284 (1996) 85-102.
- [167] Hardy L., Stevenson I., Fritz A., Boiteux G., Seytre G., Schonhals A.: Dielectric and dynamic mechanical relaxation behavior of poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate). II. Semicrystalline oriented films., *Polimer*, 44, (2003) 4311-4323.

VI. SPIS TABEL

Tabela 1. Zawartość procentowa nienasyconych i nasyconych kwasów tłuszczowych w oleju słonecznikowym, sojowym, rzepakowy i uniwersalnym .

Tabela 2. Wartości przesunięć chemicznych dla czwartorzędowych atomów węgla jednostek strukturalnych dendrytycznych, linearnych i terminalnych.

Tabela 3. Zależności przesunięcia chemicznego protonu grupy =CH gliceryny od ilości podstawionych grup wodorotlenowych.

Tabela 4. Dielektryki organiczne.

Tabela 5. Czas relaksacji i częstości pomiarów dla obserwowanych procesów α - i β - relaksacji.

Tabela 6. Odczynniki chemiczne zastosowane do syntezy, oczyszczania i analizy związków modelowych.

Tabela 7. Czas reakcji, wartości LK w momencie zakończenia reakcji oraz ilość wydzielonej wody dla procesów syntezy oligoestrów.

Tabela 8. Wartości ubytku masy produktu w trakcie oczyszczania oraz wydajność syntez po procesie oczyszczania surowych produktów.

Tabela 9. Badanie rozpuszczalności.

Tabela 10. Liczba hydroksylowa i kwasowa produktów po procesie oczyszczania.

Tabela 11. Wartości ciężarów cząsteczkowych syntezowanych oligoestrów i masy molowe syntezowanych estrów.

Tabela 12. Porównanie wartości teoretycznych i praktycznych składów procentowych dla otrzymanych produktów.

Tabela 13. Wartości T_g otrzymanych estrów, oligoestrów i produktu usieciowanego ZW30 wyznaczone różnymi metodami.

Tabela 14. Fragmenty poszczególnych oligoestrów odpowiedzialne prawdopodobnie za obserwowane procesy relaksacyjne w analizie spektroskopii dielektrycznej.

Tabela 15. Zakresy czasów relaksacji dla procesów relaksacyjnych badanych oligoestrów metodą spektroskopii dielektrycznej.

Tabela 16. Fragmenty poszczególnych cząsteczek, których drgania lub rotacje prawdopodobnie odpowiedzialne są za obserwowane procesy relaksacyjne. Wyniki badań DMTA.

Tabela 17. Zakresy czasów relaksacji dla procesów relaksacyjnych wyznaczonych metodą DMTA.

Tabela 18. Energia aktywacji procesów α , α' , β , β' -relaksacji obliczona na podstawie wyników analizy metodą spektroskopii dielektrycznej oraz termomechanicznej..

Tabela 19. Zmiany w czasie wartości energii aktywacji procesów α i α' -relaksacji wyznaczone na podstawie wyników badań metodą DMTA dla procesu sieciowania oligoestru HPTL32.

VII. SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1. Przykłady możliwych połączeń przy powstawaniu polimeru hiperrozgałęzionego w zależności od udziałów molowych monomeru rdzenia i monomeru narastającego.

Rys. 2. Poliester hiperrozgałęziony syntezowany z bis-MPA i TMP.

Rys. 3. Synteza poliesteru hiperrozgałęzionego z kwasu 3,5-bis(acetoksy)benzoesowego i kwasu 3,5-dihydroksybenzoesowego

Rys. 4. Poliester hiperrozgałęziony z końcowymi grupami aldehydowymi

Rys. 5. Struktura polimeru hiperrozgałęzionego modyfikowanego mieszaniną nienasyconych kwasów tłuszczowych (R) oraz skład procentowy poszczególnych reszt kwasowych w mieszaninie modyfikującej.

Rys. 6. Schemat przebiegu syntezy poliesteru dendrycznego metodą rozbieżną, dla rdzenia posiadającego cztery grupy hydroksylowe.

Rys. 7. Schemat przebiegu syntezy poliesteru dendrycznego metodą zbieżną z monomerem rdzenia z czterema grupami hydroksylowymi.

Rys. 8. Modele polimeru dendrycznego i hiperrozgałęzionego, drugiej generacji otrzymany z trójfunkcyjnego monomeru rdzenia i monomeru narastającego typu AB₂.

Rys. 9. Schemat ilustrujący pojęcia jednostek linearnych, terminalnych i dendrycznych w strukturze poliesteru hiperrozgałęzionego organicznego.

Rys. 10. Schemat poliesteru sieciowanego styrenem

Rys. 11. Proces utleniania tlenem powietrza wiązania podwójnego zmodyfikowanego nienasyconym kwasem tłuszczowym poliesteru hiperrozgałęzionego.

Rys. 12. Proces sieciowania tlenem powietrza wiązania podwójnego zmodyfikowanego nienasyconym kwasem tłuszczowym poliesteru hiperrozgałęzionego.

Rys. 13. Zmiana parametrów fizycznych w temperaturach przejścia szklistego oraz topnienia dla polimerów amorficznych (A), częściowo krystalicznych (C) i dla polimerów (lub materiałów) krystalicznych (B): V - objętość właściwa, α - rozszerzalność cieplna, C_p - ciepło właściwe, λ_p -przewodność cieplna, E - moduł sprężystości; gdzie: T_g - temperatura zeszklenia, T_m -temperatura topnienia.

Rys. 14. Wpływ ciężaru cząsteczkowej (M) na temperatury przemian, gdzie: T_k - temperatura kruchości, T_g - temperatura zeszklenia, T_m - temperatura topnienia, T_f - temperatura płynięcia.

Rys. 15. Stany fizyczne nieusieciowanych tworzyw polimerowych w zależności od temperatury oraz wykresy zależności naprężenia w funkcji odkształcenia $\sigma=f(\varepsilon)$. T_k - temperatura kruchości, T_g - temperatura zeszklenia, T_m - temperatura topnienia, T_f - temperatura płynięcia.

Rys. 16. Widmo ¹H NMR estru kwasu ftalowego i glikolu 1,2-propylowego.

Rys. 17. Ciągłość i nieciągłość w przemianie fazowej II rodzaju.

Rys. 18. Makroskopowy obraz polaryzacji: a) polaryzacja związana z ładunkiem swobodnym, b) polaryzacja związana z ładunkiem związanym.

Rys. 19. Orientacja wektora naprężeń σ względem do powierzchni ΔS w układzie współrzędnych kartezjańskich

Rys. 20. Naprężenie i odkształcenie zmieniające się sinusoidalnie przy ustalonym odkształceniu okresowym polimeru.

Rys. 21. Przykładowe widmo DMTA (literaturowe) żywicy poliestrowej. Zależność modułu akumulacji E' i tangensa kąta stratności $tg \delta$ od temperatury. Maksima pików na widmie pokazują przejście próbki w stan szklisty.

Rys. 22. Graficzne przedstawienie tangensa kąta stratności ($tg\delta$).

Rys. 23. Sposób wyznaczania wartości T_g w zależności od krzywej pomiarowej otrzymanej w analizie DMTA.

- Rys. 24.** Schemat układu pomiarowego do badań procesów relaksacyjnych metodą spektroskopii dielektrycznej.
- Rys. 25.** Głowica DUAL CANTILEVER
- Rys. 26.** Widmo IR estru GEBF
- Rys. 27.** Widmo IR estru G12PBF.
- Rys. 28.** Widmo IR estru 5MBF
- Rys. 29.** Widmo oligoestru BFGEBF.
- Rys. 30.** Widmo IR oligoestru GPBF5.
- Rys. 31.** Widmo IR oligoestru ZW
- Rys. 32.** Widmo IR usieciowanego oligoestru ZW 30.
- Rys. 33.** Widmo IR estru DYSK.
- Rys. 34.** Widmo IR estru TL32
- Rys. 35.** Widmo IR oligoestru HPTL32
- Rys. 36.** Widmo $^1\text{H NMR}$ i symulacja dla estru GEBF
- Rys. 37.** Widmo $^1\text{H NMR}$ i symulacja dla estru G12PBF
- Rys. 38.** Widmo $^1\text{H NMR}$ i symulacja dla estru 5MBF
- Rys. 39.** Widmo $^1\text{H NMR}$ i symulacja dla oligoestru BFGEBF
- Rys. 40.** Widmo $^1\text{H NMR}$ i symulacja dla oligoestru GPBF5
- Rys. 41.** Widmo $^1\text{H NMR}$ i symulacja dla oligoestru ZW
- Rys. 42.** Widmo $^1\text{H NMR}$ i symulacja dla estru DYSK
- Rys. 43.** Widmo $^1\text{H NMR}$ i symulacja dla estru TL32
- Rys. 44.** Widmo $^1\text{H NMR}$ i symulacja dla oligoestru HPTL32
- Rys. 45.** Termogram DSC estru GEBF.
- Rys. 46.** Termogram DSC estru 5MBF.
- Rys. 47.** Termogram DSC estru G12PBF.
- Rys. 48.** Termogram DSC estru TL32.
- Rys. 49.** Termogram DSC estru DYSK.
- Rys. 50.** Termogram DSC oligoestru HPTL32
- Rys. 51.** Termogram DSC estru GPBF5.
- Rys. 52.** Termogram DSC estru BFGEBF.
- Rys. 53.** Termogram DSC oligoestru ZW.
- Rys. 54.** Termogram DSC oligoestru usieciowanego ZW 30.
- Rys. 55.** Zależność urojonej składowej przenikalności dielektrycznej ε'' od temperatury dla estru G12PBF – proces α -relaksacji.
- Rys. 56a.** Zależność urojonej składowej przenikalności dielektrycznej ε'' od temperatury dla estru 5MBF – proces α i β -relaksacji.
- Rys. 56b.** Zależność urojonej składowej przenikalności dielektrycznej ε'' od temperatury dla estru 5MBF – proces β' -relaksacji.
- Rys. 57.** Zależność urojonej składowej przenikalności dielektrycznej ε'' od temperatury dla oligoestru GPBF5 – proces β -relaksacji.
- Rys. 58.** Zależność urojonej składowej przenikalności dielektrycznej ε'' od temperatury dla oligoestru ZW – proces α i β -relaksacji.
- Rys. 59.** Zależność urojonej składowej przenikalności dielektrycznej ε'' od temperatury dla estru DYSK – proces β -relaksacji.
- Rys. 60.** Zależność urojonej składowej przenikalności dielektrycznej ε'' od temperatury dla estru TL32 – proces α -relaksacji.
- Rys. 61.** Zależność urojonej składowej przenikalności dielektrycznej ε'' od temperatury dla oligoestru HPTL32 – proces α -relaksacji.

- Rys. 62.** Zależność modułu sztywności E' i modułu stratności E'' od temperatury dla estru GEBF – proces α -relaksacji.
- Rys. 63.** Zależność modułu sztywności E' i modułu stratności E'' od temperatury dla estru G12PBF – proces α -relaksacji.
- Rys. 64.** Zależność modułu sztywności E' i modułu stratności E'' od temperatury dla estru 5MBF – proces α -relaksacji.
- Rys. 65.** Zależność modułu sztywności E' i modułu stratności E'' od temperatury dla oligoestru BFGEBF – proces α -relaksacji.
- Rys. 66.** Zależność modułu sztywności E' i modułu stratności E'' od temperatury dla oligoestru GPBF5 – proces α -relaksacji.
- Rys. 67.** Zależność modułu sztywności E' i modułu stratności E'' od temperatury dla oligoestru ZW – proces α -relaksacji.
- Rys. 68.** Zależność modułu sztywności E' i modułu stratności E'' od temperatury dla oligoestru usieciowanego ZW30 – proces α i α' -relaksacji.
- Rys. 69.** Zależność modułu sztywności E' i modułu stratności E'' od temperatury dla estru DYSK – proces α -relaksacji.
- Rys. 70.** Zależność modułu sztywności E' i modułu stratności E'' od temperatury dla estru TL32 – proces α -relaksacji.
- Rys. 71.** Zależność modułu sztywności E' i modułu stratności E'' od temperatury dla oligoestru HPTL32 – proces α -relaksacji.
- Rys. 72.** Zależność modułu sztywności E' i modułu stratności E'' od temperatury dla usieciowanego oligoestru HPTL32 – proces α i α' -relaksacji.
- Rys. 73.** Zmiany w czasie procesu sieciowania, zależności modułu sztywności E' i modułu stratności E'' od temperatury dla oligoestru HPTL32. Pomiar wykonano przy częstotliwości 1Hz. Procesy α -relaksacji i α' -relaksacji dla pomiaru z dnia 17-01-07
- Rys. 74.** Wyznaczone energie aktywacji procesu α -relaksacji metodą dielektryczną (●) i DMTA (■) dla estru G12PBF.
- Rys. 75.** Wyznaczone energie aktywacji metodą dielektryczną procesu α -relaksacji (●), β -relaksacji (■) i β' -relaksacji (▲) i metodą DMTA procesu α -relaksacji (★) dla estru 5MBF.
- Rys. 76.** Wyznaczone energie aktywacji metodą dielektryczną β -relaksacji (■) i metodą DMTA procesu α -relaksacji (●) dla oligoestru GPBF5.
- Rys. 77.** Wyznaczone energie aktywacji metodą dielektryczną procesu α -relaksacji (■), procesu β -relaksacji (●) i metodą DMTA procesu α -relaksacji (★) dla oligoestru ZW.
- Rys. 78.** Wyznaczone energia aktywacji metodą dielektryczną procesu β -relaksacji (■) i metodą DMTA procesu α -relaksacji (●) dla estru DYSK.
- Rys. 79.** Wyznaczone energie aktywacji procesu α -relaksacji metodą dielektryczną (■) i DMTA (●) dla estru TL32.
- Rys. 80.** Wyznaczone energie aktywacji procesu α -relaksacji metodą dielektryczną (●) i DMTA (■) dla oligoestru HPTL32.
- Rys. 81.** Wyznaczona energia aktywacji procesu α -relaksacji metodą DMTA (■) dla estru GEBF.
- Rys. 82.** Wyznaczona energia aktywacji procesu α -relaksacji metodą DMTA (■) dla oligoestru BFGEBF.
- Rys. 83.** Wyznaczone energie aktywacji procesu metodą DMTA procesu α -relaksacji (■) i α' -relaksacji (●) dla oligoestru usieciowanego ZW30.
- Rys. 84.** Wyznaczona energia aktywacji procesu α -relaksacji metodą DMTA (■) dla oligoestru HPTL32.

Rys. 85. Wyznaczone energie aktywacji procesu metodą DMTA procesu α -relaksacji (■) i α' -relaksacji (●) dla usieciowanego oligoestru HPTL32.

Rys. 86. Zmiany w czasie procesu sieciowania oligoestru HPTL32, zależności niearrheniusowskie dla procesu α -relaksacji w analizie DMTA procesu sieciowania oligoestru HPTL32.

VIII. DOROBEK NAUKOWY

1. M. Paluch, M. Sekuła, **S. Maślanka**, K. Mańczyk, W. W. Sułkowski, S. Rzoska, J. Ziolo; Effect of pressure on dynamic heterogeneity in dedrimeric alkyd resin.; **Jurnal of Chemical Physics** **120** (2004) 2020-2025;
2. T. Psurek, **S. Maślanka**, M. Paluch, R. Mozaki: Effect of water on the primary and secondary relaxation of xylitol and sorbitol: implications on the origin of the Jahari-Goldstein relaxation. **Physical Review E**, **70** (2004) 011503
3. **S. Maślanka**, M. Paluch, W.W. Sułkowski, C.M. Roland; Primary and Secondary relaxations in bis-5-hydroxypentylphthalate, **Jurnal of Chemical Physics**, **122** (2005) 084511
4. K. Kaminski, **S. Maślanka**, J. Ziolo, M. Paluch, K. J. McGrath, C. M. Roland, Dielectric relaxation of α -tocopherol acetate (vitamin E)., **Physical Review E**, **75** (2007) 011903
5. M. Janik, S. J. Rzoska, P. Janik, **S. Maślanka**, K. Czupryński, R. Dąbrowski, Dielectric relaxation in isotropic and nematic phase in nematogen with dipole moment perpendicular to the long axis of the molecule, **Jurnal of Chemical Physics**, **124** (2006) 144907
6. S. Pawlus, M. Paluch, M. Mierzwa, E. Kamińska, K. Kamiński, **S. Maślanka**, Influence of differences in molecular structure on behavior of α and β relaxation processes in diisooctyl phthalate and diisooctyl maleate. **NATO Science Series, II- Mathematics, Physics and Chemistry**, Vol. 159, 2005, 234-245.
7. **S. Maślanka**, W. W. Sułkowski, The synthesis of model oligoesters to study relaxation properties of polymer, **Annals of the Polish Chemical Society - Year 2005**, 416-420.
8. **S. Maślanka**, W. W. Sułkowski, Modelowe oligoestry i poliestry do badań właściwości relaksacyjnych polimerów., **Na pograniczu biologii i chemii**, Tom XIII. 2005, 27-32
9. **S. Maślanka**, W. W. Sułkowski, Study of the synthesis, physicochemical and relaxation properties of the selected model oligoester, **Modern Polymeric Materials for Environmental Applications**, Vol. 2 (2006) 101-104.
10. W. W. Sułkowski, **S. Maślanka**, D. Pentak, A. Wolińska, H. Janeczek, M Paluch, A. Sułkowska, Synthesis and relaxation properties of bis(5-hydroxypentyl)phthalate - the model oligoester to study the relaxation properties of polyesters, **Macromolecular Symposia**, 247 (2007) 405-410.
11. W. W. Sułkowski, A. Wolińska, D. Pentak, **S. Maslanka**, J. Turanek, J. Neca, A. Sułkowska, Gel Permeation Chromatography, Dynamic Light Scattering and Viscosimetry Study of Polyelectrolytes NaEPSS obtained from polystyrene wastes. **Macromolecular Symposia**, 247 (2007) 420-426.
12. W. W. Sułkowski, **S. Maślanka**, D. Pentak, A. Wolińska, H. Janeczek, M Paluch, A. Danch, A. Sułkowska, The model oligoester bis-(2-hydroxypropyl)phthalate - synthesis and relaxation properties., **Macromolecular Symposia**, 245 (2006) 175-180.

13. D. Pentak, W. W. Sułkowski, **S. Maślanka**, A. Wolińska, S. Duber, A. Sułkowska, The characteristics of liposomes prepared by the modified reverse-phase evaporation method; ^{31}P -NMR and TEM study., **Macromolecular Symposia**, 245 (2006) 476-484.
14. W.W. Sułkowski, A. Wolińska, D. Pentak, **S. Maślanka**, A. Sułkowska, The influence of the chemical additives in polystyrene on the features of flocculants obtained during sulphonation of the polystyrene., **Macromolecular Symposia**, 245 (2006) 315-321.
15. W W. Sułkowski, **S. Maślanka**, A Sułkowska, K Nowak, Study of the cross-linking process of model oligoesters by DMTA method., **Macromolecular Crystalline Liquid Crystallity**, 483 (2008) 155-162.
16. W. W. Sułkowski, **S. Maślanka**, A. Sułkowska, Study of dynamics of the cross-linking process of hyperbranched polymers, **Polymers for Advanced Technologies**, (przyjęte do druku 2007).
17. W. W. Sułkowski, M. Moczyński, A. Sułkowska, A. Danch, J. Borek, **S. Maślanka** and S. Mistarz, Study of the properties of the polyurethane-waste rubber granulate composites., **Polymers for Advanced Technologies** (przyjęte do druku 2007).

KONFERENCJE:

1. **XLIV Zjazd PTChem i SITPChem** Katowice, 09-13.09.2001 - udział bierny
2. W. Sułkowski, **S. Maślanka**, K. Mańczyk, J. Ziolo, M. Paluch, S. Rzoska; Chemical and dynamical properties of dendrimeric liquids.; **Nonlinear Dielectric Phenomena in Complex Liquids**, Międzynarodowa konferencja ARW-NATO.; 10-14 maj 2003, Ustroń, Polska – poster
3. **S. Maślanka**, W. Sułkowski, Modelowe oligoestry i poliestry do badań właściwości relaksacyjnych polimerów, **Ogólnopolskie Seminarium Doktorantów**, Krasiczyn-Lwów, 8-11.06.2005, – referat
4. **S. Maślanka**, W. W. Sułkowski, Synteza modelowych oligoestrów do badań właściwości poliestrów, **XLVIII Zjazd PTChem i SITPChem** Poznań, 18-22.09.2005, - poster
5. P. Bujak, **S. Maślanka**, M. Matlengiewicz, Analysis of sequence distribution in methyl metacrylate-n-butyl acrylate copolymers by ^{13}C NMR spectroscopy., **XLVIII Zjazd PTChem i SITPChem** Poznań, 18-22.09.2005, - poster
6. **S. Maślanka**, W. W. Sułkowski, Study of the synthesis, physicochemical and relaxation properties of the selected model oligoester, **Modern Polymeric Materials for Environmental Applications**, 2nd International Seminar, Politechnika Krakowska, Kraków, 23-25.03.2006r. – poster
7. W. W. Sułkowski, **S. Maślanka**, D. Pentak, A. Wolińska, H. Janeczek, M Paluch, A. Sułkowska, Synthesis and relaxation properties of bis(5-hydroxypentyl)phthalate - the model oligoester to study the relaxation properties of polyesters, - **III International TOP-Conference Times of Polymers & Composites**, June 18-22, 2006, Ischia, Italy-poster

8. W. W. Sułkowski, A. Wolińska, D. Pentak, **S. Maślanka**, J. Turanek, J. Neca, A. Sułkowska, Gel Permeation Chromatography, Dynamic Light Scattering and Viscosimetry Study of Polyelectrolytes NaEPSS obtained from polystyrene wastes. – **III International TOP-Conference Times of Polymers & Composites**, June 18-22, 2006, Ischia, Italy- **poster**
9. W. W. Sułkowski, **S. Maślanka**, D. Pentak, A. Wolińska, H. Janeczek, M. Paluch, A. Danch, A. Sułkowska, The model oligoester bis-(2-hydroxypropyl)phthalate - synthesis and relaxation properties. **Macro 2006 - World Polymer Congress**, Rio de Janeiro, Brazilia, 16.7 - 21.07.2006 – **poster**
10. W.W. Sułkowski, A. Wolińska, D. Pentak, **S. Maślanka**, A. Sułkowska, The influence of the chemical additives in polystyrene on the features of flocculants obtained during sulphonation of the polystyrene. **Macro 2006 - World Polymer Congress**, Rio de Janeiro, Brazilia, 16.7 - 21.07.2006 – **poster**
11. W. W. Sułkowski, D. Pentak, **S. Maślanka**, A. Wolińska, A. Sułkowska, The characteristic of liposomes prepared by the modified reverse-phase evaporation method; ³¹P-NMR and TEM study. **Macro 2006 - World Polymer Congress**, Rio de Janeiro, Brazilia, 16.7. - 21.07.2006 - **poster**
12. W.W. Sułkowski, J. Polak, **S. Maślanka**, J. Rzepa, I. Zubik-Skupień, A. Sułkowska, Selected PCBs congeners determination in sludge and sediments., **The fourth PCB Workshop, Recent Advances in the Environmental Toxicology and Health Effects of PCBs**, Zakopane, Poland, September 6-10, 2006 - **poster**
13. **S. Maślanka**, W. W. Sułkowski, A. Sułkowska, K. Nowak, Study of the cross-linking process of model oligoesters by DMTA method, **IX International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials**, Kraków, Polska, 8-12.07.2007 – **poster**
14. **S. Maślanka**, W. W. Sułkowski, A. Sułkowska, Study of dynamics of the cross-linking process of hyperbranched polymers., **IUPAC 3rd International Symposium on Novel Materials and Synthesis and 17th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers**, Shanghai, Chiny, 16-23.10.2007 – **poster**
15. W.W. Sułkowski, K. Nowak, A. Sułkowska, A. Wolińska, **S. Maślanka**, W.M. Bajdur, D. Pentak, The use of chemical modification of polymer waste for obtaining polymer flocculants **IUPAC 3rd International Symposium on Novel Materials and Synthesis and 17th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers**, Shanghai, Chiny, 16-23.10.2007 – **poster**

IX. ŻYCIORYS

DANE PERSONALNE :

Imię i Nazwisko : Sławomir Maślanka

Data i miejsce urodzenia : 11 maj 1974 r. Bielsko – Biała

WYKSZTAŁCENIE :

- | | |
|-------------|--|
| 2001 – 2006 | Studium Doktoranckie, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Instytut Fizyki |
| 1996 – 2001 | Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wdział Matematyki, Fizyki i Chemii, kierunek Chemia, specjalność – technologia chemiczna. |
| Praca | magisterska: „ Właściwości relaksacyjne i termiczne modelowych i handlowych poliestrów nienasyconych”. |
| 1989 – 1994 | Technikum Chemiczne przy ZCHO w Oświęcimiu, specjalność – technologia procesów chemicznych. |

PRACA ZAWODOWA:

- | | |
|-------------|---|
| Od 2003 | Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wdział Matematyki, Fizyki i Chemii, Zakład Chemii i Technologii Środowiska, stanowisko: asystent. |
| 2002 – 2003 | Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wdział Matematyki, Fizyki i Chemii, Zakład Chemii i Technologii Środowiska, stanowisko: starszy technik. |

ZNAJOMOŚĆ JĘZYKÓW:

Rosyjski – praktyczny
Angielski – podstawy

UDZIAŁ W SZKOLENIACH I KONFERENCJACH SZKOLENIOWYCH I DOROBIEK ORGANIZACYJNY:

- Pomoc przy organizacji XLIV Zjazdu PTChem i SITPChem w Katowice, 09-13.09.2001r.

- Uczestnictwo w II Ogólnopolskich Warsztatach Naukowych CBMiM PAN w Łodzi:
 - Cz. I – „Characterization of branched polymers” - 01.04.2003 r.
 - Cz. II – „Polimery przewodzące” - 09.05.2003 r.
 - Cz. III – „Polimeryzacja kontrolowana” - 06.06.2003 r.

- Uczestnictwo w seminarium: „Kontrolowana polimeryzacja laktydów: polimery gwiaździste i sterokompleksy”, prof. dr hab. A. Duda (CBMiM PAN w Łodzi), Politechnika Śląska, Gliwice – 20.05.2005 r.

- Uczestnictwo w seminarium: „Techniki analizy termicznej w badaniach przemysłowych” Mettler Toledo Polska, Katowice 24.03.2005 r.

- Współudział w organizacji w międzynarodowej konferencji : The fourth PCB Workshop “Recent Advances in the Environmental Toxicology and Health Effects of PCBs” Zakopane 6-10.09.2006 r.